



Universidad
Carlos III de Madrid
www.uc3m.es

TESIS DOCTORAL

Procesamiento de polvos de Ti mediante asociación de técnicas coloidales y pulvimetalúrgicas

Autor:

Roberto García Das Neves

Director/es:

Dra. Elena Gordo Odériz

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES E
INGENIERÍA QUÍMICA**

Leganés, Septiembre 2014

TESIS DOCTORAL

***Procesamiento de polvos de Ti mediante
asociación de técnicas coloidales y
pulvimetalúrgicas***

Autor: Roberto García Das Neves

Director: Dra. Elena Gordo Odériz

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente: José Manuel Torralba Castello

Vocal: Leandro Bolzoni

Secretario: Antonia Pajares Vicente

Calificación:

Leganés, 11 de Septiembre de 2014

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en la Universidad Carlos III de Madrid y ha sido financiada por los proyectos MAT-2009-14448-C02-02 "Procesamiento por asociación de técnicas coloidales y pulvimetalurgias de estructuras nanocompuestas metalocerámicas" (COMETAS) y MAT-2012-38650-C02-01 "Diseño de la microestructura y la microarquitectura de materiales metal-cerámicos utilizando tecnologías coloidales y pulvimetalurgias" (MITICO) y por una Beca FPI-2010 (EEBB-I-13-06120) del Ministerio de Economía y Competitividad.

Esta memoria de tesis cumple los requisitos necesarios para obtener la Mención Internacional en el Título de Doctor que se describen en la normativa de enseñanzas universitarias de doctorado de la Universidad Carlos III de Madrid y que han sido establecidos en el artículo 15 del Real Decreto 99/2011 que establece la Ordenación de las Enseñanzas Universitarias Oficiales (B.O.E nº 35 del 28 de Enero de 2011, Págs. 13909-13926. Dicha Memoria de tesis ha sido informada por dos doctores que pertenecen a instituciones de educación superior de Estados miembros de la Unión Europea distintos de España:

Dr. Leandro Bolzoni
BCAST - Brunel Centre for Advanced Solidification Technology
Brunel University
Reino Unido

Dra. Sandra Cabañas Polo
Department of Materials Science and Engineering
University of Erlangen-Nuremberg
Alemania

A mis padres

A mi hermana

A Nerea

Agradecimientos

Esta tesis doctoral es el resultado de cuatro años de duro trabajo y esfuerzo personal, pero que indudablemente no hubiera sido posible sin el apoyo y ayuda de muchas personas. En primer lugar me gustaría agradecer a mi directora de tesis la Dra. Elena Gordo, por brindarme la oportunidad de poder de seguir ligado a la ciencia y guiarme durante todo este tiempo. Me has enseñado a investigar, analizar y sobre todo a tener paciencia en la investigación. Gracias por saber transmitirme tan bien tu pasión por la ciencia.

También me gustaría agradecer al departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid por abrirme sus puertas y darme todas las facilidades posibles durante la realización de esta tesis doctoral.

Gracias en especial a la Dra. Begoña Ferrari y el Dr. Antonio Sánchez Herencia por acogerme en el Instituto de Cerámica y Vidrio en los primeros meses de mi doctorado, y luego por estar siempre dispuestos a ayudarme, han sido parte fundamental de esta tesis.

Grateful thanks to Dr. Daniele Mari for accepting my profitable stay at *École polytechnique fédérale de Lausanne* and helping me with “my great friend” mechanical spectroscopy. It was a pleasure to meet Iva, Ann, and in particular, Rafaele.

Thanks to Dr. Cécile Pagnoux for kindly accepting my stay with her group at *Ecole National Supérieure de Ceramique Industrielle*, and for her help and kindness to me.

Gracias a mis compañeros y amigos GTPeros. El equipo T (Elena B. y Nerea) por aguantarme estos meses de escritura y por las grandes tardes de risas. Mención especial a Javi y Amaya por su rápida e inestimable ayuda. Al Dr. Leandro por enseñarme todo lo necesario para mimar y comprender a nuestro amigo el Titanio. A los que me han acompañado en este viaje y me han brindado su apoyo, Carol, Raquel, Luz, Paula, Rocio, Alicia, amaia, Edwina, Mohamed, Dio. Eloy y Fede y a las nuevas generaciones, Bea, Julia, Miguel,...Gracias.

A Monica, Sofia, Elisa, Maru, Toñi y a Jose Manuel por ayudarme y acogerme con cariño desde el primer día.

A Juan, Maria, Ner, Juli, Sandra, Marcos gracias por hacerme una estancia tan agradable en el ICV y por los buenos momentos vividos. A los técnicos del ICV por transmitirme su conocimiento y siempre estar dispuestos a echar una mano.

A mi familia, a mis padres y mi hermana gracias por estar siempre ahí, por apoyarme en todas las decisiones, por la confianza y fe ciega en mí. No tengo como pagaros y agradeceros todo lo que soy y os debo.

Como no, gracias a mis fierecillas (Ekaitz, Nala, Zuri y Mendi) que siempre me sacan una sonrisa y te miman siempre que lo necesitas. A los padres de Nerea por su apoyo y ayuda incondicional.

Por último, me gustaría dedicarle este trabajo a la persona más importante de mi vida y que gracias a esta tesis conocí, Nerea. Gracias a tu apoyo y amor incondicional me has animado y ayudado a seguir adelante. Sé que juntos con esfuerzo y cariño todo es posible. Te has convertido en el motor de mi vida y no puedo estar más feliz de tenerte a mi lado.

Índice de contenidos

Resumen	1
Abstract	3
 CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	 7
1.1 INTRODUCCIÓN AL Ti.....	7
1.1.1 Propiedades básicas del Ti.....	8
1.1.2 Estructuras cristalinas del Ti.....	10
1.1.3 Elementos de aleación	11
1.1.4 Clasificación de las aleaciones de Ti.....	14
1.1.5 Métodos de obtención de polvos de Ti para su procesamiento por técnicas pulvimetalúrgicas (PM)	18
1.2. PROCESAMIENTO DEL Ti Y SUS ALEACIONES POR PULVIMETALURGIA (PM)	19
1.2.1 Prensado y sinterización (PS)	20
1.2.2 Compactación isostática en caliente (HIP)	22
1.2.3 Otras técnicas PM no convencionales (MIM, SPS, ADDITIVE MANUFACTURING (AM))	23
1.2.4 Desventajas de la PM para procesar componentes de Ti	29
1.3. ESTRATEGIAS DE CONTROL DEL TAMAÑO DE GRANO EN METALES	30
1.3.1 Estrategias de control del tamaño de grano aplicado al Ti y sus aleaciones	31
1.4. PROCESAMIENTO COLOIDAL APLICADO A METALES.....	35
1.4.1 Procesamiento coloidal.....	35
1.4.2 Dispersión y estabilidad de las suspensiones	36
1.4.2.1 Fuerzas atractivas entre partículas.....	36
1.4.2.2 Fuerzas de repulsión entre partículas.....	36
1.4.2.3 Mecanismo de estabilización de suspensiones	40
1.4.3 Procesamiento de metales mediante técnicas coloidales	41
1.5. REFERENCIAS	45
 CAPÍTULO 2: MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	 61
2.2 MOTIVACIÓN.....	61
2.2 OBJETIVOS	62
2.3 REFERENCIAS	64

CAPÍTULO 3: MATERIALES, TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGÍA 67

3.1. ESQUEMA DE TRABAJO EXPERIMENTAL 67

3.2. MATERIALES DE PARTIDA..... 68

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS..... 71

3.3.1 Análisis de tamaño de partícula 71

3.3.2 Análisis Químico..... 72

3.3.3 Medida de densidad 72

3.3.4 Superficie específica 73

3.3.5 Diámetro BET 73

3.3.6 Morfología de los polvos 73

3.3.7 Análisis térmico 74

3.4. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS POLVOS EN MEDIO ACUOSOS. 75

3.4.1 Potencial Zeta 75

3.5. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LAS SUSPENSIONES 79

3.5.1 Descripción del viscosímetro y reómetro 79

3.5.1 Preparación de suspensiones 82

3.6. TÉCNICAS DE CONSOLIDACIÓN DE SUSPENSIONES..... 84

3.6.1. Spray-Dry + ruta PM convencional (prensado y sinterización) 84

3.6.2. Slip Casting 90

3.7. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES EN VERDE Y DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS 92

3.7.1 Densidad en verde 92

3.7.2 Densidad de los materiales sinterizados..... 92

3.7.3 Estudio de la microestructura 93

3.7.4 Difracción de Rayos X..... 94

3.7.5 Dureza..... 95

3.7.6 Espectroscopia mecánica 95

3.8. COMPORTAMIENTO A OXIDACIÓN 100

3.9. REFERENCIAS 102

CAPÍTULO 4: MEJORA DEL PROCESAMIENTO DEL Ti MEDIANTE SD-CPS 107

4.1. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO QUÍMICO-FÍSICO DE LOS POLVOS DE Ti EN MEDIO ACUOSO (ESTUDIO ELECTROCÍNÉTICO)..... 108

4.2. CARACTERIZACIÓN REOLOGICA	112
4.3 OBTENCION DE GRÁNULOS DE Ti 10 MEDIANTE EL PROCESO DE “SPRAY DRY”	114
4.4. PROCESAMIENTO DE LOS POLVOS DE Ti MEDIANTE RUTA PULVIMETALURGICA CONVENCIONAL (PRENSADO Y SINTERIZACIÓN, CPS)	116
4.4.1 Prensado uniaxial en frio	116
4.4.2 Análisis térmico: Análisis dilatométrico	118
4.4.3 Análisis térmico: Análisis térmico diferencial-termogravimetria (ATD-TG)	119
4.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS	120
4.6 ESPECTROSCOPIA MÉCANICA: ESTUDIO DE LOS MECANISMOS MICROSCÓPICOS DE MOVILIDAD DE DEFECTOS QUE CONTROLAN LOS PROCESOS DE DEFORMACIÓN ..	125
4.7 CONCLUSIONES PARCIALES	131
4.8 REFERENCIAS	132

CAPÍTULO 5: MEJORA DEL PROCESAMIENTO DE COMPONENTES DE Ti Y PARTÍCULAS CERÁMICAS MEDIANTE SD-CPS..... 137

5.1 CARACTERIZACIÓN REOLOGICA DE LAS SUSPENSIONES DE Ti CON PARTICULAS CERÁMICAS (Al_2O_3, m-ZrO₂, t-ZrO₂ e Y₂O₃).	138
5.2 OBTENCIÓN DE GRÁNULOS DE Ti 10 CON LAS DIFERENTES PARTÍCULAS CERÁMICAS (Al_2O_3, m-ZrO₂, t-ZrO₂ e Y₂O₃) MEDIANTE EL PROCESO DE “SPRAY-DRY”	140
5.3 PROCESAMIENTO DE LOS GRÁNULOS DE Ti CON Al_2O_3, m-ZrO₂, t-ZrO₂ e Y₂O₃ MEDIANTE RUTA PULVIMETALURGICA CONVENCIONAL (PRENSADO Y SINTERIZACIÓN, SD-CPS)	143
5.3.1 Prensado uniaxial en frio	143
5.3.2 Análisis térmico: Análisis térmico diferencial-termogravimetria (ATD-TG)	146
5.3.3. Estabilidad termodinámica	148
5.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS (Ti+1 wt.% Al_2O_3, m-ZrO₂, t-ZrO₂ e Y₂O₃)	150
5.5 ESTUDIO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA MÉCANICA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS POR Ti+Al_2O_3, m-ZrO₂ Y t-ZrO₂	163
5.6 CONSOLIDACIÓN DE LOS POLVOS MEDIANTE SPARK PLASMA SINTERING	168
5.7 CONCLUSIONES PARCIALES	171
5.8 REFERENCIAS	176

CAPÍTULO 6: CONSOLIDACIÓN DE SUSPENSIONES MEDIANTE COLAJE CON Y SIN PRESIÓN (“SLIP CASTING”)	181
6.1 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE LAS SUSPENSIONES DE Ti CON Al_2O_3	182
6.2 PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPACTOS	187
6.3 CONCLUSIONES PARCIALES	193
6.4 REFERENCIAS	195
 CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES	 199
7.1 CONCLUSIONES	199
7.2 CONCLUSIONS.....	202
 CAPÍTULO 8: LÍNEAS FUTURAS	 207
8.1 LINEAS FUTURAS.....	207
 Lista de Figuras.....	 209
Lista deTablas	215
 ANEXO I: APORTACIONES CIENTÍFICAS	 219
PUBLICACIONES EN REVISTAS	219
PUBLICACIONES EN LIBROS DE CONGRESOS	221
CONTIBUCIONES A CONGRESOS	222

RESUMEN

En los últimos años ha aumentado el interés en el estudio de la pulvimetalurgia (PM) como técnica de procesamiento para la reducción del coste de componentes de titanio frente a la metalurgia convencional. El interés en la reducción del coste del titanio radica, no sólo para las aplicaciones habituales (aeronáutica, biomédica), sino además en la posibilidad de diversificar su uso a otras industrias como la del transporte terrestre (automóviles y camiones ligeros). El procesamiento de Ti mediante prensado en frío y sinterización (PS) (que es la vía de bajo coste dentro de PM) es un proceso complejo que requiere elevadas temperaturas y tiempos de sinterización lo que provoca contaminación y crecimiento del tamaño de grano, limitando las propiedades finales de los componentes.

En este trabajo se propone una alternativa de procesamiento para obtener microestructuras optimizadas gracias al empleo de polvo de tamaño de partícula fino y la introducción de partículas cerámicas. Para ello se ha recurrido a técnicas coloidales, que han permitido la preparación de suspensiones acuosas de polvos de titanio y la correcta dispersión de partículas submicrónicas o nanométricas, sin introducir contaminación adicional. Las suspensiones obtenidas, estables y con elevado contenido de sólidos, se han consolidado por distintas vías: (1) Atomización o "Spray-Dry", para la obtención de gránulos esféricos de alta compresibilidad, seguido de prensado uniaxial en frío y, (2) Moldeo de barbotina o "Slip casting" tanto con presión como sin presión (SLCP Y SLSP). Las piezas en verde se han sinterizado en vacío a temperaturas y tiempos considerablemente inferiores a las habituales (1100°C, 30 min). Los gránulos esféricos de Ti y Ti con partículas cerámicas se han consolidado también mediante "spark plasma sintering" (SPS), obteniendo materiales de Ti densos utilizando menores tiempos y temperaturas de sinterización, lo cual conlleva a un mayor control del tamaño de grano. Mediante SLCP y SLSP ha sido posible obtener piezas con porosidad controlada que pueden tener aplicaciones potenciales para la industria biomédica.

Por tanto, esta tesis abarca todo el proceso desde la adecuación y preparación de los polvos de partida de Ti y cerámicos, control coloide-químico de los polvos, formulación de suspensiones estables, consolidación de las suspensiones Ti y Ti con partículas cerámicas mediante la granulación o colaje, y posterior procesado por técnicas PM hasta la caracterización de los componentes de Ti obtenidos.

ABSTRACT

In the last years, a strong interest has been dedicated to study powder metallurgy (PM) as a processing technique for reducing the cost of titanium components versus conventional metallurgy. The interest of reducing the cost of titanium appears, not only for the usual applications (aeronautics, biomedical), but also in the possibility of expand its use to other industries such as ground transportation (cars and light trucks). Ti processing by cold pressing and sintering (PS) (which is the low cost route within PM) is a complex process which requires high temperatures and sintering times that causes contamination and growth of the grain size, limiting the final properties of the components.

In this work, an alternative processing is proposed to obtain optimized microstructures through the use of powder of fine particle size and the introduction of ceramic particles. Thus, colloidal techniques have been used due to allow the preparation of aqueous suspensions of powders of titanium and suitable dispersion of submicron or nanometric particles, without the introduction of additional contamination. The obtained suspensions stable and with high solids content, have been consolidated by two ways: (1) Spray Dry, for obtaining spherical granules of high compressibility, followed by uniaxial cold pressing and, (2) Pressure and pressureless slip casting (PSC and PLSC). The green pieces were sintered in vacuum at temperatures and times considerably lower than those of usual (1100 °C, 30 min). The spherical granules of Ti and Ti with ceramic particles have been consolidated by Spark Plasma Sintering (SPS), obtaining dense Ti materials using lower sintering times and temperatures, which leads to a higher grain size control. Through PSC and PLSC, it has been possible to obtain pieces with controlled porosity which can have potential applications for the biomedical industry.

Therefore, the PhD Thesis covers the all process from the adequacy and preparation of the starting powders of Ti and ceramics, colloid-chemical control of powders, formulation of stable suspensions, consolidation of suspensions of Ti and Ti with ceramic particles by granulation or slip casting, and then processed by PM techniques to the characterization of the components of Ti obtained.

Capítulo

1

Introducción

1.1 INTRODUCCIÓN AL Ti	7
1.1.1 Propiedades básicas del Ti	8
1.1.2 Estructuras cristalinas del Ti	10
1.1.3 Elementos de aleación	11
1.1.4 Clasificación de las aleaciones de Ti	14
1.1.5 Métodos de obtención de polvos de Ti para su procesamiento por técnicas pulvimetalúrgicas (PM)	18
1.2. PROCESAMIENTO DEL Ti Y SUS ALEACIONES POR PULVIMETALURGIA (PM)	19
1.2.1 Prensado y sinterización (PS)	20
1.2.2 Compactación isostática en caliente (HIP)	22
1.2.3 Otras técnicas PM no convencionales (MIM, SPS, ADDITIVE MANUFACTURING (AM))	23
1.2.4 Desventajas de la PM para procesar componentes de Ti	29
1.3. ESTRATEGIAS DE CONTROL DEL TAMAÑO DE GRANO EN METALES	30
1.3.1 Estrategias de control del tamaño de grano aplicado al Ti y sus aleaciones	31
1.4. PROCESAMIENTO COLOIDAL APLICADO A METALES	35
1.4.1 Procesamiento coloidal	35
1.4.2 Dispersión y estabilidad de las suspensiones	36
1.4.2.1 Fuerzas atractivas entre partículas	36
1.4.2.2 Fuerzas de repulsión entre partículas	36
1.4.2.3 Mecanismo de estabilización de suspensiones	40
1.4.3 Procesamiento de metales mediante técnicas coloidales	41
1.5. REFERENCIAS	45

1.1 INTRODUCCIÓN AL Ti

El titanio es un material relativamente nuevo en el campo de la ingeniería en comparación a otros metales como el cobre, el acero o el aluminio. Este retraso en la aplicación del titanio y en el desarrollo de sus aleaciones, que se concentró en los años 50 del siglo XX, se debe principalmente a la alta afinidad del titanio con elementos atmosféricos, en particular con el oxígeno, que disminuyen las propiedades de ductilidad y tenacidad además de afectar los métodos de procesado. A pesar de que las propiedades mecánicas y la resistencia a corrosión del Ti son superiores a las de los aceros o las aleaciones de aluminio, actualmente el Ti es un metal poco empleado en la industria debido a su alto coste. El Ti se emplea principalmente en las industrias aeroespacial, militar, médica y deportiva, donde la necesidad de materiales con propiedades excepcionales, el alto rendimiento de los sistemas y el alto valor añadido de los productos, justifican el coste del material. El alto precio del Ti se debe fundamentalmente al elevado coste de los procesos actuales de obtención del metal a partir de sus óxidos y a la necesidad de un procesado con condiciones muy exigentes para evitar su contaminación, la cual provocaría un fuerte deterioro de sus propiedades mecánicas. Las continuas etapas de acondicionamiento durante el procesado producen un gran desperdicio de material. Además, el mecanizado del Ti presenta cierta complejidad por su reactividad con las herramientas de corte y por sus especiales propiedades mecánicas, lo que encarece las etapas finales del conformado. La suma de estos factores hace que el componente fabricado en Ti tenga un elevado precio final, que hoy en día no es aceptable para la industria tradicional. El mercado del Ti, dominado por las industrias aeroespacial y militar, es muy dependiente de los ciclos económicos de dichas industrias, y hace más difícil la creación de economías de escala por parte de industrias como la de automoción [1,2,3].

La selección del método de procesado determina en gran medida el coste final del producto. La alta reactividad del Ti exige la realización de controles minuciosos en cada una de las fases de fabricación, por lo que la disminución del número de etapas de procesado permitiría reducir drásticamente el coste de fabricación del componente final. El *procesado pulvimetalúrgico* es conocido por su economía para la fabricación de componentes a gran escala. La *pulvimetalurgia* evita o minimiza los desperdicios de material durante el procesado y prescinde de etapas de mecanizado, cuestiones que son claves para optimizar el coste de fabricación de piezas de Ti. Además, la pulvimetalurgia permite el diseño de composiciones que pueden ser difíciles de obtener por metalurgia convencional, debido a la homogeneidad microestructural que se obtiene tras la sinterización. De esta manera se previene la segregación de los elementos de aleación y se posibilita su adición mediante polvos de muy diferentes características. Por otra parte, el procesado de los materiales a temperaturas por debajo de las de fusión, previene o minimiza la interacción del Ti con los útiles de fabricación, con los que éste suele reaccionar, provocando la contaminación del material. En el proceso pulvimetalúrgico aplicado al Ti se preparan componentes de Ti y aleaciones mezclando los polvos metálicos secos, en ocasiones, combinados con otros elementos como cerámicos o polímeros, prensándolos a alta presión y calentándolos después a temperaturas justo por debajo del punto de fusión del metal como se comentó anteriormente, durante el tiempo

suficiente para que se enlacen las partículas de los diferentes polvos; el resultado es una aleación sólida, homogénea y con un grado de porosidad controlado que permite obtener un componente de Ti con propiedades especiales. Estas características hacen que la pulvimetalurgia se identifique como un proceso eficiente, de alta productividad, con ahorro de energía y materias primas. La tecnología de polvos está creciendo y remplazando los métodos tradicionales para conformar componentes de Ti como la fundición y la forja. Por tanto, el procesamiento pulvimetalúrgico presenta características que son óptimas para el diseño y fabricación de componentes de Ti de bajo coste [4].

1.1.1 Propiedades básicas del Ti

El Ti y sus aleaciones han experimentado en los últimos años un creciente interés debido a que presenta una excelente combinación de propiedades, como son [5]:

- **Baja densidad**, con una densidad en torno a $4,5 \text{ g/cm}^3$, que le hace un 40 % **más ligero que el hierro (Fe) y hasta un 50% inferior al níquel (Ni) y al cobre (Cu)** (Fig 1.1), además de proporcionar unas propiedades mecánicas mayores que muchos aceros actualmente empleados en el campo de la ingeniería [6].

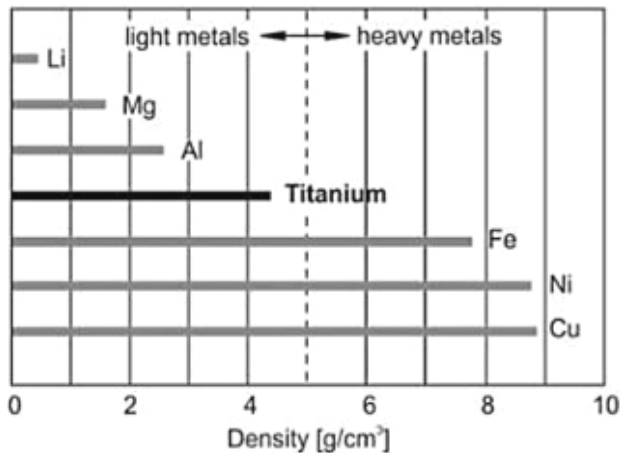


Fig 1.1. Densidad del titanio frente a otros metales

- **Alta resistencia específica**, la más elevada entre todas las familias de metales. Para ilustrar la alta resistencia específica de las aleaciones de Ti, en la Figura 1.2 se muestran comparativamente valores del límite elástico específico de distintas familias de aleaciones de los metales estructurales más comunes [7]. Las aleaciones de Ti son superiores hasta temperaturas próximas a los 530°C (800K), a partir de la cual los aceros y las superaleaciones tienen un mejor comportamiento.

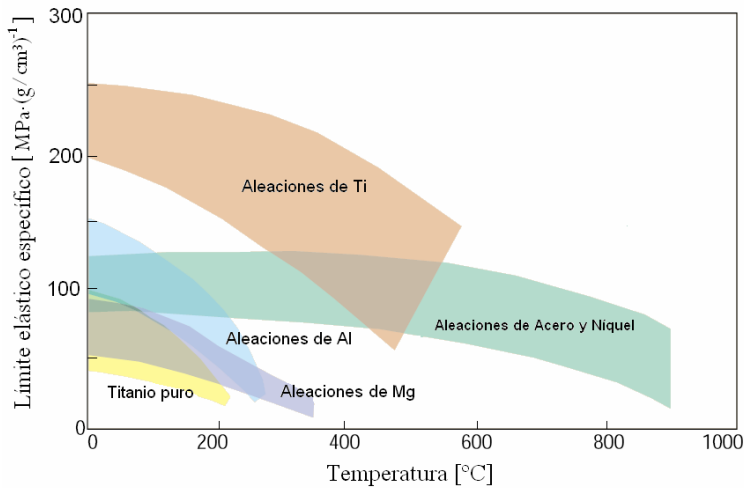


Fig 1.2. Resistencia específica del titanio y sus aleaciones frente a la de otros materiales

- Alta resistencia a la corrosión, superando a los aceros inoxidable y a las aleaciones de aluminio en la mayoría de los entornos agresivos. Esto lo hace un material idóneo para aplicaciones en el sector aeroespacial, médico y la industria química. El Ti posee una alta reactividad superficial, lo que provoca que se contamine por contacto con otros materiales. Esta afinidad origina la rápida formación de una capa superficial de óxido muy impermeable y por lo tanto protectora de TiO_2 que proporciona, por debajo de 535 °C, una excelente resistencia frente a la corrosión [8].
- Buen comportamiento frente a la oxidación, a altas temperaturas, hasta aproximadamente 500 °C, porque a partir de esta temperatura la ganancia de peso debida a la oxidación aumenta notablemente [14].
- Bioinerte, lo que le hace apto para ser empleado como prótesis en el cuerpo humano [9].

Además de las mencionadas propiedades, el Ti es paramagnético, presenta alta temperatura de fusión, bajo calor específico, y conductividad térmica (la menor de todos los metales), bajo coeficiente de dilatación térmica y bajo módulo elasticidad. Las principales propiedades físicas y mecánicas del Ti están recogidas en la Tabla 1.1, si bien cabe destacar que algunas de ellas varían en función de la pureza, por lo que los datos de la tabla son orientativos.

Tabla 1.1- Propiedades del titanio elemental [10,11]

Número atómico	22
Peso atómico	47,90
Volumen atómico	10,6 cm ³ /mol
Radio covalente	1,32 Å = 0,132 nm
Densidad	4,51 g/cm ³
Punto de fusión	1668 ± 10 °C
Punto de ebullición	3260 °C
Conductividad térmica	11,44 W/mK
Dureza	100 HV
Resistencia a tracción	240 MPa
Módulo de elasticidad	115 GPa - 120 GPa
Coefficiente de Poisson	0,33 - 0,361
Coefficiente de expansión térmica	8,41·10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Conductividad eléctrica	3% IACS* (donde Cu=100% IACS*)
Resistividad eléctrica	420 nΩm

*IACS: International Annealed Cooper Standard

1.1.2 Estructuras cristalinas del Ti

Siendo un metal de transición y debido a su particular ubicación en la tabla periódica, el Ti es capaz de formar soluciones sólidas con la mayoría de los elementos sustitucionales que tienen un factor de tamaño de ± 20 % además de reaccionar con diferentes elementos intersticiales [12]. Esta peculiaridad junto con su alotropía, ya que presenta una estructura cristalina hexagonal compacta (α) estable a bajas temperaturas y cúbica centrada en el cuerpo (β) a partir de 882 °C hasta el punto de fusión (Fig 1.3), permite obtener un amplio espectro de composiciones, microestructuras y, consecuentemente, propiedades mecánicas.

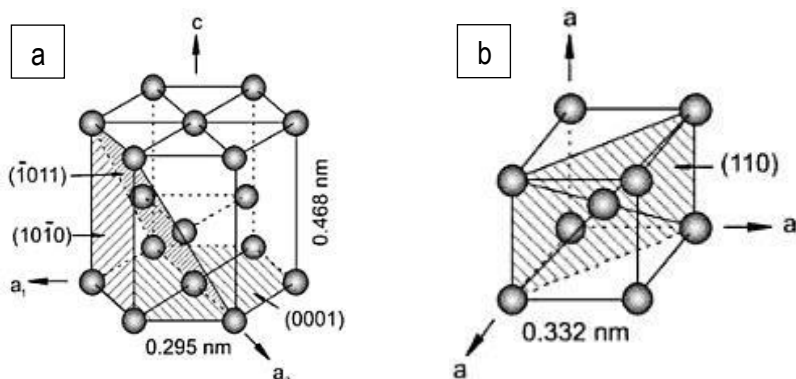


Fig 1.3. (a) Estructura cristalina del titanio α (HCP) y (b) estructura cristalina del titanio β (BCC).

La presencia de esta transición alotrópica ofrece la posibilidad de obtener aleaciones formadas por una microestructura solo de α, solo de β o mixta de α+β y, por lo tanto, la posibilidad de aprovechar diferentes tipos de tratamientos térmicos para modificar los constituyentes microestructurales y, consecuentemente, las propiedades proporcionadas.

La relación entre la orientación cristalográfica de las fases α y β fue estudiada por Burgers, y se conoce como la relación de Burgers:

$$\begin{aligned} (110)_\beta // (0002)_\alpha \\ [1\bar{1}1]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha \end{aligned}$$

Según esta relación, el cristal BCC, pueden dar lugar a 12 diferentes orientaciones HCP en la transformación alotrópica. Esto se traduce en que el Ti generalmente presente una microestructura característica donde se encuentran regiones de láminas de α agrupadas en la misma orientación, formando lo que se conoce como 'estructura de cesta'. La relación de Burgers gobierna los procesos convencionales de nucleación y crecimiento así como las transformaciones martensíticas

1.1.3 Elementos de aleación

El Ti se sitúa en la primera serie larga de la tabla periódica, y como tal, tiene el tamaño atómico característico de los elementos de los periodos largos. Los diámetros atómicos de los elementos para un número de coordinación 12 (diámetro atómico de Goldschmidt), correspondientes al tamaño de los átomos en una red de empaquetamiento compacto, se han representado en la Fig 1.4 [13]. Siguiendo las reglas de Hume-Rothery para soluciones sólidas sustitucionales, los elementos con un diámetro dentro del rango $\pm 15\%$ del diámetro del Ti, son aptos para formar soluciones sólidas. Este límite es quizá demasiado restrictivo en el caso del Ti que, teniendo en cuenta sus dos formas alotrópicas, admite elementos con diámetros entre el $\pm 20\%$ del suyo, siempre que no exista demasiada diferencia de electronegatividades. Para seleccionar los elementos que pueden formar soluciones sólidas intersticiales, se ha considerado la regla de

Hägg, que establece una relación de diámetros menor al 0,59. En este rango se encuentran los elementos H, O, N y C. Atendiendo a estos criterios, en la Fig 1.4 se representa un esquema donde se muestra que la mayoría de los elementos comunes se sitúan en los rangos donde se pueden producir soluciones sólidas sustitucionales o intersticiales.

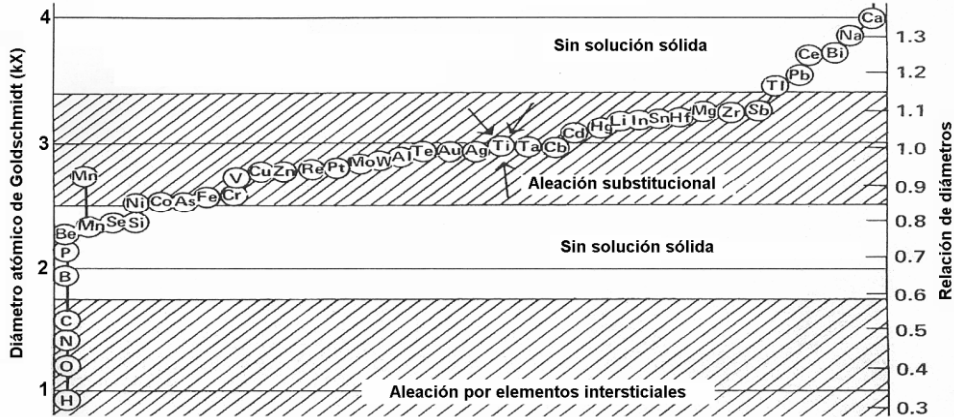


Fig 1.4. Posición del diámetro atómico del Ti con respecto a otros elementos de la tabla periódica [13]

La naturaleza del Ti le lleva a formar numerosas soluciones sólidas con todos los metales de transición. Además, también forma solución sólida con elementos que no son de transición, los cuales tengan una valencia relativamente baja, con un tamaño atómico apropiado, y que no se evaporen a temperaturas apreciablemente inferiores al punto de fusión del Ti. Además, el potencial para formar soluciones sólidas intersticiales con hidrógeno (H), oxígeno (O), nitrógeno (N) y carbono (C), es alto por la naturaleza transicional del Ti, y porque los radios atómicos relativos son favorables.

El propósito principal de añadir elementos de aleación al titanio es mejorar sus propiedades mecánicas [14] si bien pueden también presentar otros efectos, como por ejemplo favorecer la resistencia a la corrosión. Con la adición de pequeñas cantidades de elementos de aleación al Ti producen un efecto endurecedor en los componentes de Ti a la par que se controla el tamaño de grano con el fin de obtener microestructuras finas lo que conlleva la mejora de las propiedades mecánicas. Los elementos aleantes se suelen clasificar en función de la capacidad de estabilizar la fase α o la fase β y esto está relacionado con la estructura electrónica; elementos con un ratio electrones/átomo inferior a 4, como el aluminio (Al), estabilizan la fase α , elementos con ratio igual a 4 son neutros y, finalmente elementos con ratio superior a 4 como el vanadio (V) son betágenos o estabilizadores de la fase β [13]. La estabilización de las fases se traduce en el aumento o disminución de la temperatura de transición α - β con respecto al Ti puro, y se puede observar directamente en los diagramas de fases. En la Fig 1.5 se muestran esquemáticamente las diferentes variantes de diagramas de fases según el tipo de elemento de aleación empleado.

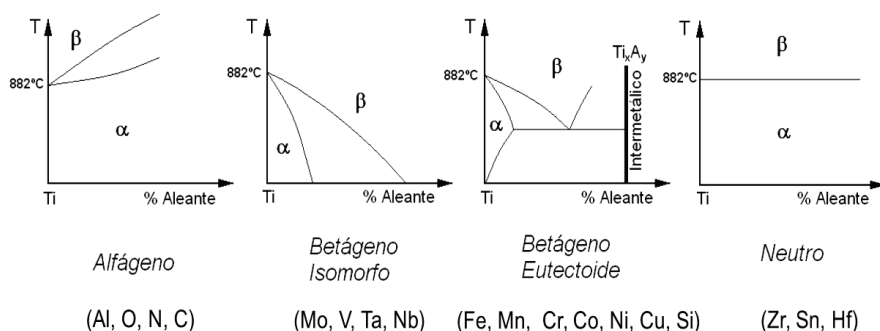


Fig 1.5. Esquema de los diagramas de fase en función del elemento de aleación

Los elementos de aleación del Ti se dividen en tres grupos dependiendo del efecto estabilizador que tienen sobre las fases α y β como se puede apreciar en la Fig 1.6.

H																	He	
Li	Be																	Ne
Na	Mg																	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Al	Si	P	S	Cl	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo	

Elementos estabilizadores de la fase α

Elementos estabilizadores de la fase β

Elementos neutros

Fig 1.6. Tabla periódica con las especificaciones de cada elemento según la fase que estabiliza

• Elementos alfégenos o estabilizadores de la fase α

Los elementos alfégenos α incrementan la temperatura a la cual α se transforma en β . La adición de estos elementos aparte de elevar la temperatura de β transus, aumentan la resistencia del Ti gracias a fenómenos de endurecimiento por precipitación. Además, los elementos alfégenos inhiben la formación de la fase β durante la etapa de calentamiento en procesos como la deformación en caliente. El Al es el principal elemento α estabilizador. El Al tiene una gran solubilidad en el titanio y provoca el aumento de la resistencia de la fase α . El resultado de esto es un ligero aumento de la resistencia a temperatura ambiente, pero que se mantiene a temperatura elevada. Otros elementos α estabilizadores son el (O, Ga, Ge e In). El N y el C son también α estabilizadores pero no suelen ser añadidos intencionadamente [11,10]. El Al, Ga, e In presentan una transformación peritectoide con el Ti. El O, N, y C forman soluciones sólidas intersticiales debido a la gran diferencia en su radio atómico y su solubilidad en la fase β además de inducir una reacción eutectoide (Fig 1.5).

- **Elementos betágenos o estabilizadores de la fase β (isomorfos y eutectoides)**

Los elementos betágenos hacen que descienda la temperatura de transformación de α a β , y dependiendo de la cantidad añadida pueden ocasionar la retención de algo de fase β a temperatura ambiente. Se subdividen en *isomorfos* como por ejemplo el Vanadio (V), molibdeno (Mo), niobio (Nb) y tántalo (Ta) o *eutectoides* como son el hierro (Fe), manganeso (Mn), cromo (Cr), cobre (Cu) e hidrogeno (H) en función del diagrama de fases que generan y, por tanto, la formación de nuevas fases, especialmente intermetálicos [5,10].

- **Elementos neutros**

Otros elementos como el circonio (Zr) y hafnio (Hf) presentan la misma configuración electrónica exterior del Ti y, por lo tanto, su estructura es isomorfa a la del Ti y proporciona diagramas de fases con solubilidad completa en el estado sólido tanto con la fase hexagonal (H.C.P) como con la fase cúbica centrada en el cuerpo (B.C.C) Estos elementos presentan un ligero comportamiento alfégeno o betágeno. Por ejemplo el Zr y Hf disminuyen levemente la temperatura de transformación alotrópica a bajas concentraciones, y la incrementan a mayores concentraciones [12,10]. En muchas ocasiones estos elementos son considerados como estabilizadores de la fase α . El Zr incrementa la resistencia a temperaturas bajas y moderadas. Su uso en proporciones del 5 o 6 % pueden reducir la ductilidad y la resistencia a fluencia.

Para cuantificar el efecto alfégeno o betágeno del contenido total de aleantes en la composición, se pueden calcular el contenido de aluminio equivalente $[Al]_{eq}$ y de molibdeno equivalente $[Mo]_{eq}$. Para calcular el Al equivalente se puede utilizar la fórmula de Rosenberg, [3] (Ecuación 1.1) siempre y cuando no superen el 9% en peso, mientras que por su parte el efecto betágeno se puede expresar como la cantidad de molibdeno equivalente, según la ecuación de Molchanova [4] (Ecuación 1.2), cuyas expresiones son las siguientes:

$$[Al]_{eq} = [Al] + 0.17[Zr] + 0.33[Sn] + 10[O] \quad \text{Ecuación 1.1}$$

$$[Mo]_{eq} = [Mo] + 0.2[Ta] + 0.28[Nb] + 0.4[W] + 0.67[V] + 1.25[Cr] + 1.25[Ni] + 1.7[Mn] + 1.7[Co] + 2.5[Fe] \quad \text{Ecuación 1.2}$$

1.1.4 Clasificación de las aleaciones de Ti

Las aleaciones de Ti suelen ser clasificadas como alfa (α), alfa + beta ($\alpha+\beta$) y beta (β), en función de las fases presentes a temperatura ambiente después de un tratamiento de recocido [14] como se puede apreciar en la Fig 1.7.

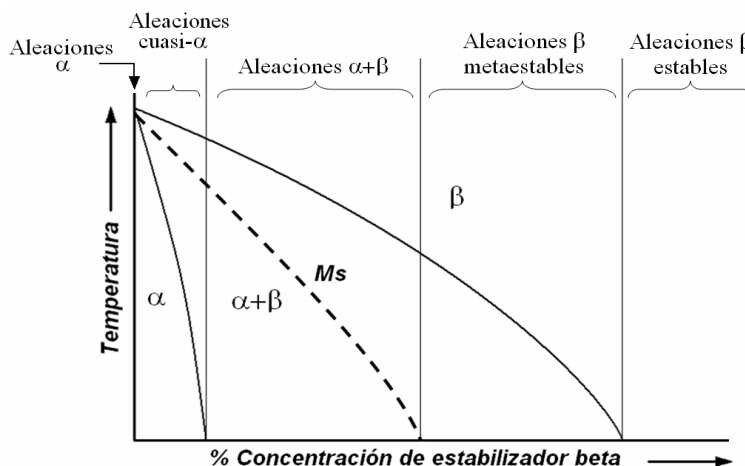


Fig 1.7. Esquema de la clasificación de las aleaciones de Ti

• Aleaciones de Ti α

El Ti sin alear, denominado Ti comercialmente puro, es en realidad una aleación de Ti-O de tipo α . Los grados de mayor pureza (menor contenido en elementos intersticiales), poseen menor dureza y resistencia a la tracción, pero mejor resistencia a la corrosión, debido a una película adherente y protectora de TiO_2 que se forma en su superficie. Las aleaciones α se suelen emplear en ambientes criogénicos por poseer una baja temperatura de transición dúctil-frágil. Las aleaciones de Ti α , cuya resistencia a tracción varía entre 830-1030 MPa [14], muestran mejor resistencia a fluencia en caliente que las aleaciones de Ti compuestas entera o parcialmente por fase β debido a la menor velocidad de difusión en la estructura hexagonal compacta α y a la limitada presencia de bordes de grano. También muestran buena soldabilidad por no presentar respuesta al tratamiento térmico y buena resistencia a la oxidación en caliente siempre que no rebasen los 500 °C; debe tenerse precaución, ya que un $\%(\text{Al})_{\text{eq}} > 9$ provoca formación de la fase α_2 (frágil). Una de las desventajas principales es que son difíciles de conformar, especialmente por debajo de la temperatura de transición beta.

• Aleaciones $\alpha+\beta$

Estas aleaciones pueden contener volúmenes entre el 5% y el 40% de fase β a temperatura ambiente. La proporción de fase β depende fundamentalmente de dos factores: cantidad de agentes estabilizadores y tratamiento térmico empleado. Las aleaciones $\alpha+\beta$ son endurecibles por un tratamiento de solubilización, temple y maduración. El endurecimiento de las aleaciones se produce por la formación de fases martensíticas (denominadas α' y α'') o por la retención de fase β a temperatura ambiente. En una primera etapa se calienta el material hasta la región $\alpha+\beta$, y se temple en aceite o agua, obteniendo fase β retenida o transformada en martensita. Posteriormente se realiza un tratamiento de maduración para precipitar la fase α a partir de la martensita y de la

fase β supersaturada. Las aleaciones $\alpha+\beta$ tienen una resistencia media-alta, y entre ellas destaca la aleación Ti-6Al-4V, que es la aleación de Ti más empleada (que supone más de un 50% del consumo de Ti metal; posee buena forjabilidad y mala soldabilidad, así como buena resistencia en frío y una temperatura límite de utilización de 315 °C) [11]. Dentro de este grupo se diferencian las de tipo casi- α o (super- α , obtenidas con elementos estabilizadores de α a los que se añaden no más de un 2% de estabilizadores de β), constituidas por fase α y una pequeña cantidad de fase β , con buen comportamiento en caliente hasta los 450 °C, y las del tipo casi β con una microestructura de fase β y una pequeña cantidad de fase α [10,12].

• Aleaciones tipo β

Las aleaciones β tienen una alta capacidad de ser endurecidas, obteniendo la fase β completamente retenida tras el enfriamiento en aire en secciones estrechas o tras el temple en agua en secciones gruesas. El tratamiento de solubilización, temple y maduración de estas aleaciones aumenta la resistencia del material por transformación parcial de la fase beta en alfa, formando partículas alfa finamente dispersas en la fase β retenida. Tras el tratamiento de solubilización y antes de la maduración (100% de fase β retenida) la aleación tiene cierta ductilidad, una relativa baja resistencia y una excelente capacidad para la deformación plástica. En esta condición, las aleaciones beta no son adecuadas para trabajar a altas temperaturas, ya que pueden precipitar fase α , por lo que es necesario un tratamiento previo de estabilización o de sobreenviejimiento. El trabajo en frío o el calentamiento a temperaturas moderadas puede provocar una cierta transformación de la fase β en α . Dentro de las aleaciones comerciales, sólo existen aleaciones beta metaestables y, por simplicidad, se las denomina aleaciones beta. Con más de un 8% de estabilizadores de la fase β , poseen buena conformabilidad, y el comportamiento es mejorable mediante tratamiento térmico. Se considera que la fase β es totalmente estable para $\%(\text{Mo})_{\text{eq}} > 30$. El consumo de estas aleaciones es muy bajo, del orden del 1% del total. Este tipo de aleaciones son muy forjables, como consecuencia de la red bcc de la fase β , y más caras. Entre las aleaciones características están la Ti-13V-11Cr-3Al, Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al, Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo y la Ti-15Mo-3Nb-3Al-Si empleadas principalmente en el sector aeronáutico [10,14].

El resumen de las características de los diferentes tipos de aleaciones de Ti se muestra en la Fig 1.8.

α	$\alpha+\beta$	β
Alfa, cuasi-alfa	Alfa + beta	Beta
<ul style="list-style-type: none"> - No admiten tratamiento térmico - Son los que mejor pueden soldarse <ul style="list-style-type: none"> - Resistencia baja – media - Empleo en ambientes criogénicos - La mayor resistencia a corrosión <ul style="list-style-type: none"> - Alta resistencia a fluencia - Difícil conformado 	<ul style="list-style-type: none"> - Son tratables térmicamente - La mayoría son soldables - Resistencia media – alta - Fases α y β a temperatura ambiente - La más empleada Ti-6Al-4V - Conformado en frío limitado 	<ul style="list-style-type: none"> - Densidad incrementada un 7-10% <ul style="list-style-type: none"> - Tratables térmicamente - Soldables - Altas resistencias - Excelente formabilidad

Fig 1.8. Características de los distintos tipos de aleación de Ti

La microestructura que se forma en cada tipo de aleación es muy dependiente del tratamiento térmico llevado a cabo. De manera simplificada, existen tres tipos de microestructura dependiendo de la composición y del tratamiento térmico llevado a cabo. En la Fig 1.9 se muestran algunos ejemplos [15]. El primer tipo de microestructura es la equiaxial, como muestra la figura (a), correspondiente a Ti puro comercial, con granos de fase α equiaxiales. El segundo tipo de microestructura, muy típica en aleaciones de Ti, es laminar, también llamada estructura de cesta o Widmanstätten, como la mostrada en la imagen (c). Esta microestructura se caracteriza por estar formada por láminas α , que se extienden por el interior y por los bordes de lo que fueron los granos β . La fase β queda retenida entre las láminas de α . El tercer tipo de microestructura es la bimodal, como la mostrada en las figuras (b) donde existe una fase α primaria equiaxial, y fase α formando láminas separadas por β retenida. La microestructura de la imagen (d) es un tipo entre la equiaxial y la bimodal, con granos equiaxiales de α y zonas equiaxiales laminares [10].

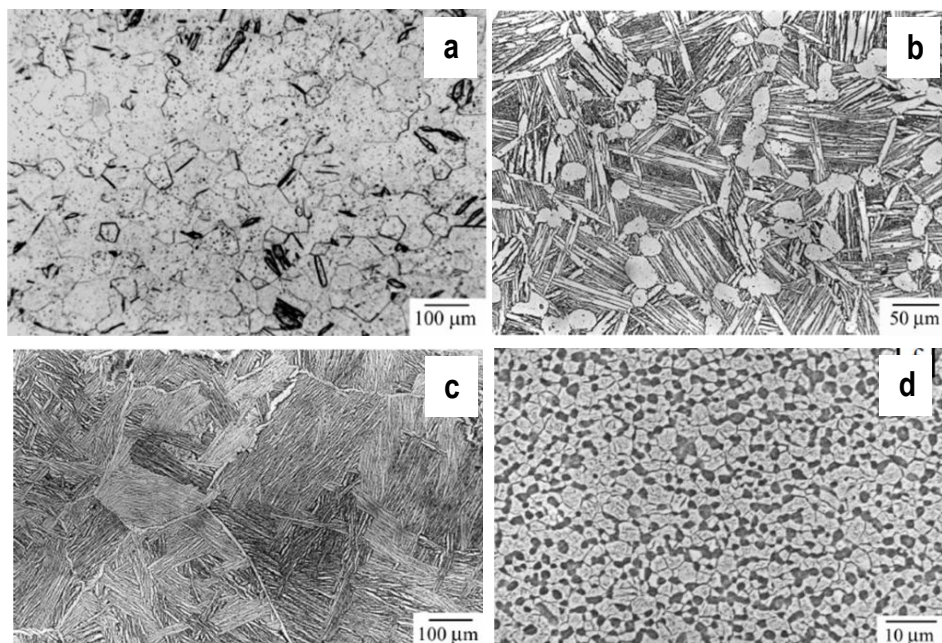


Fig 1.9. Ejemplo de microestructuras de aleaciones de Ti. (a) Ti puro comercial, tratado a 675°C durante 1h, enfriado en aire, (b) aleación cuasi- α (Ti-5.5Al-4Zr-4Sn-1Nb-0.6C-0.5Mo-0.35Si) – Tratada a 1030°C-2h enfriada en aire, y tratada a 700°C-2h enfriada en aire, (c) aleación $\alpha+\beta$ (Ti-6Al-4V) – Tratada en región β a 1020°C- 20 min – enfriada en horno, y (d) aleación β (Ti-10V-2Fe-3Al) – Tratada en región $\alpha+\beta$ a 700°C-8h templada en agua, Tratada a 600°C-4h enfriada en agua [16].

1.1.5 Métodos de obtención de polvos de Ti para su procesamiento por técnicas pulvimetalúrgicas (PM)

La obtención de Ti es difícil debido a su gran reactividad con el oxígeno, nitrógeno y carbono, a temperaturas elevadas. Esto ha motivado que no haya sido posible su producción como Ti puro hasta principios del siglo XX. En recientes trabajos de revisión elaborados por *Mc Cracken et al* [17] exponen los métodos de producción de polvos de Ti actuales dividiéndolos en varias categorías dependiendo de la morfología y forma, pureza, e incluso coste. Los polvos de Ti se clasifican principalmente en: *partículas de Ti esponja*, *polvo hidrurado-dehidrurado (HDH)*, *polvos electrolíticos*, *polvos esféricos obtenidos por proceso de electrodo de plasma rotativo (PREP)*, *polvos atomizados en gas (GA) y plasma (PA)*, entre otros. El **polvo de Ti esponja** se obtiene por reducción química del tetracloruro de titanio (TiCl_4) o bien por sodio (Na) puro (Proceso Hunter) o por magnesio (Mg) puro (Proceso Kroll) [18]. Normalmente el polvo que se obtiene tras el proceso presenta un tamaño de partículas que oscila entre 180- 850 μm , presenta forma irregular y es apto para procesar por técnicas PM convencionales. Entre ellas destacan el prensado uniaxial y dimerización (PS) y el prensado isostático en frío seguido del proceso de sinterización (CIP/sinterización). La principal desventaja del polvo de Ti esponja, es que, generalmente, presenta altos niveles de sales residuales (NaCl, MgCl) que inhiben la completa densificación del material. Las sales residuales generan burbujas de gas que provocan porosidad interna que no es posible eliminar mediante el prensado isostático en caliente (HIP). Además, las sales residuales empeoran la soldabilidad del material.

El **polvo de Ti HDH** generalmente se obtiene mediante la hidruración de la esponja de Ti, que se fragiliza con el H y que facilita la molienda para la obtención de polvo [19]. Posteriormente se realiza un dehidrurado en vacío para retirar el hidrógeno del metal. Además del Ti elemental, también existen polvos prealeados de Ti obtenidos mediante el proceso HDH. La morfología del polvo HDH es de tipo irregular o angular, y en general, tiene menor contenido de impurezas que el polvo esponja. De los métodos electrolíticos que existen para obtener Ti elemental, el que ofrece mayores ventajas a día de hoy es el **proceso electrolítico Cambridge/FFC** (Fray-Farthing-Chen) [20,21], el cual en lugar de intentar disolver el TiO_2 en una sal fundida, como en todos los intentos anteriores, se sujetan pellets de rutilo mediante un hilo de Kanthal (Ni-Cr) y se sumergen en un baño fundido de CaCl_2 . A temperaturas suficientemente altas, aproximadamente 800-1000°C, y aplicando una corriente eléctrica el TiO_2 (aislante), se transforma en TiO_x ($x < 2$) que es conductor. Mediante esta configuración el oxígeno de los pellets se disuelve en la sal fundida y migra hacia el ánodo obteniéndose como resultado Ti metálico que se acumula en el cátodo. La gran ventaja de este proceso es que no es necesario emplear rutilo puro, mucho más costoso, sino óxidos de metales mixtos u otros precursores más económicos como residuos ricos en Ti. El polvo de Ti que se obtiene de este proceso es Ti esponja (Ti elemental y sales de elementos alcalinos, los cuales es necesario moler y purificar con el fin de eliminar estas sales). Este proceso electrolítico disminuye significativamente el coste del Ti ya que puede producir polvo con contenidos en oxígeno de 60 ppm, aleaciones de Ti convencionales y novedosas [22]. El **proceso de electrodo de plasma rotativo (PREP)** hace uso de un arco de plasma para fundir el titanio o su aleación

mediante una alimentación rotatoria de material. El líquido se separa rápidamente en forma de gotas que se enfrían en contacto con la atmósfera circundante. Los polvos producidos por PREP suelen presentar una geometría esferoidal y un tamaño entre 50 y 500 μm [23]. El **polvo de Ti obtenido por atomización** puede ser de Ti puro o prealeado, se obtiene mediante atomización de Ti fundido en un gas noble (Ar, He). Se obtienen polvos con morfología esférica con tamaños de partículas que oscilan entre 25-250 μm , el cual no es apto para el prensado en frío, y sí lo es para el moldeo por inyección y para el prensado isostático en caliente (HIP). Una de las grandes ventajas es que se obtienen polvos de Ti de elevada pureza y como desventaja presenta un alto precio. En este trabajo de investigación se ha utilizado un polvo de Ti de elevada pureza atomizado por plasma protegido mediante un gas noble (Ar) para evitar la contaminación con oxígeno. Es importante reseñar que el contenido de oxígeno es importante en la metalurgia del Ti debido a que es un elemento intersticial que influye significativamente en las propiedades mecánicas. De aquí radica la importancia de partir de polvos de Ti elementales de elevada pureza [24].

1.2. PROCESAMIENTO DEL Ti Y SUS ALEACIONES POR PULVIMETALURGIA (PM)

La pulvimetalurgia (PM) se presenta como una tecnología eficiente para reducir los costes totales de producción de Ti, ya que es una tecnología “near-net-shape” capaz de fabricar piezas de Ti de alta calidad con formas complejas con buenas propiedades mecánicas. La PM del Ti ofrece mayores ventajas con respecto a los métodos convencionales de procesamiento debido a que reduce la necesidad de operaciones de mecanizado lo que supone menores costes en las producciones a gran escala [25].

Dentro de la PM del Ti existen varias técnicas de procesamiento, las cuales se clasifican en dos grupos principales: las técnicas que parten de mezclas de polvos elementales (BE, blended elemental powders) y las técnicas que parten de polvos prealeados (PA, prealloyed powders) [1]. Las técnicas que parten de mezcla de polvos elementales (BE) suelen seguir una ruta PM convencional (prensado y sinterización) [26]. Estas técnicas permiten obtener materiales con forma casi final con un menor coste de fabricación [27], especialmente si pueden evitarse post-procesados mediante prensado isostático en caliente (HIP). Las técnicas que parten de polvos prealeados (PA) se han empleado tradicionalmente en la producción de componentes para la industria aeronáutica, donde se requieren propiedades mecánicas equivalentes a las aleaciones fabricadas por forja, especialmente la resistencia a fatiga. En estas técnicas se emplean generalmente polvos prealeados, es decir, con una composición homogénea, equivalente a la de la aleación, en cada partícula de polvo. En general, los polvos prealeados, y más en particular los polvos con morfología esférica (por ejemplo obtenidos mediante atomización en gas), no son aptos para ser prensados de forma uniaxial debido a la dureza intrínseca del polvo aleado, que hace que sea difícil de deformar plásticamente y presente grandes recuperaciones elásticas tras la compactación en frío. Además, la morfología esférica no es eficiente en la creación de uniones mecánicas durante la etapa de compactación, resultando compactos en verde poco resistentes. Los polvos prealeados esféricos, sin embargo, pueden ser procesados eficazmente mediante técnicas como la compactación isostática en frío (CIP), el prensado isostático en caliente (‘Hot

Isostatic Pressing'- HIP), el moldeo por inyección de polvos ('Powder Injection Moulding'- PIM), spark plasma sintering (SPS), manufactura aditiva (additive manufacturing) como el conformado por fusión selectiva por láser (SLM) y el robocasting.

La investigación y producción de componentes de Ti mediante técnicas PM han sido llevadas a cabo durante los años 70 y 80 del siglo XX [28], tanto con polvos prealeados como con polvos de mezcla elemental, centrándose en la aleación la Ti6Al4V [29]. Debido al alto coste y a la baja calidad de los polvos empleados en esos trabajos no ha sido explotada eficientemente como para asegurar su aplicación a nivel industrial de manera eficaz. La mayoría de estudios realizados en esa época se basaban en polvo de Ti esponja (proceso Kroll), los cuales presentaban sales residuales que permanecían después del refinado impidiendo la completa densificación de los materiales a causa de los gases que se formaban durante el calentamiento y quedaban atrapados en los poros.

En los siguientes apartados se exponen los trabajos realizados por diferentes autores con diferentes técnicas pulvimetalúrgicas.

1.2.1 Prensado y sinterización (PS)

A continuación se van a exponer un resumen de los trabajos llevados a cabo por diferentes autores mediante el método PM más sencillo prensado y sinterización (PS) en el Ti desde los primeros trabajos hasta la actualidad.

Los primeros estudios acerca del procesamiento del Ti y sus aleaciones mediante PM se centraron en la compactación uniaxial en frío y sinterización (PS) con el fin de reducir el coste final de los componentes al mismo tiempo que se obtiene un mejor ratio de utilización de la materia prima [30, 31, 32]. *Smugeresky y Dawson* [33] estudiaron diversas aleaciones entre las que destacan: Ti-6Al-4V, Ti-6Al-4V-0,5Fe, Ti-6Al-4V-0,5Ni, Ti-6Al-4V-6Mo y Ti-10V-2Fe-3Al. Los polvos de partida que utilizaron fueron polvo elemental de Ti esponja y aleaciones maestras con morfología irregular y tamaños de partícula ($<150\text{ }\mu\text{m}$), los cuales fueron procesados mediante la ruta convencional PS alcanzando densidades relativas en verde de 84 % y de 94 % tras la sinterización a 1238 °C durante 4 horas en vacío. Estas aleaciones exhibían valores de resistencia a tracción entre 800-966 MPa y deformaciones entre 3-6%. A estas aleaciones se les aplicó también un tratamiento secundario de HIP a 900 °C, 100 MPa durante 2 horas llegando a alcanzar valores de densidad relativa del 98 %, aumentando los valores de resistencia a tracción hasta 920-1090 MPa y deformaciones de 5-9%. *Fujita et al* [34] investigaron las aleaciones Ti-6Al-4V, Ti-4,5Al-3V-2Fe-2Mo en las que los polvos de partida estaban compuestos por mezcla elemental de polvo de Ti HDH y aleaciones maestras, los cuales presentaban también morfología irregular y tamaños de partícula ($<150\text{ }\mu\text{m}$). Fueron procesadas por PS (1260°C, 4 horas en vacío) obteniendo densidades relativas alrededor de 99 %, valores de resistencia a tracción entre 900 MPa y 1000 MPa y deformaciones en el intervalo de 8-20 %. En posteriores trabajos, *Ivasishin et al* [35,36,37] estudiaron la aleación Ti-6Al-4V, partiendo de polvo de Ti elemental esponja obtenido por proceso electrolítico y TiH₂ mezclado tanto con polvos elementales (Al y V) o aleación maestra. La

morfología de estos polvos al igual que los anteriores era irregular y con tamaños de partícula comprendidos entre 75-150 μm . Las condiciones de procesado que siguieron fueron compactación uniaxial en frío con presiones entre 300-1000 MPa logrando con ello densidades relativas en verde de 63-93 %. Las condiciones de sinterización empleadas fueron 950-1350 °C durante 4 horas en vacío para alcanzar una densidad relativa sinterizada entre 84-99 %, con unos valores de resistencia a tracción de 880 a 1020 MPa y deformación del 3%. *Yamamoto et al* [38] procesaron por CIP polvos de CP-Ti obtenidos por el proceso Armstrong realizando un estudio de compresibilidad con presiones hasta 690 MPa y con diferentes tiempos de mantenimiento de la misma. Las densidades en verde obtenidas para una presión de 690 MPa durante 30 s incrementaron de 88,4% a 91,8% y a 92,2 % para 120 s. En estudios más recientes sobre la aleación Ti-6Al-4V. *W.Chen et al* [39] procesaron polvo de Ti64 obtenido por el proceso Armstrong que presentaba forma irregular (dendrítico) mediante prensado uniaxial (doble efecto) utilizando presiones que variaban desde 17 a 690 MPa y tiempos de mantenimiento de presión que oscilaban de 3-120 segundos (s). Estos estudios permitieron obtener una ecuación que permite relacionar la densidad relativa en verde en función de la presión de compactación aplicada. Las densidades relativas en verde alcanzadas a 690 MPa para polvo dendrítico de Ti64 (Armstrong) fueron de 73%. *Bolzoni et al* [40] investigaron varias aleaciones, como la Ti-6Al-4V obtenida a partir de un polvo prealeado HDH de Ti64 y la Ti-3Al-2,5V obtenida mediante un mezcla de polvo elemental de Ti y polvo de Ti64 prealeado HDH. Los polvos fueron procesados mediante compactación uniaxial aplicando presiones de 400 y 300 MPa respectivamente, para evitar delaminaciones, seguido de un proceso de sinterización a temperaturas entre 900-1400°C obteniendo densidades entre 83-95%. Más recientemente los *mismos autores* [41] estudiaron el procesamiento de dos polvos de Ti con morfología irregular obtenidos por diferente métodos (Ti-HDH y Ti esponja) mediante PS. Bolzoni concluyó que el polvo de Ti HDH es la alternativa más adecuada para producir componentes de Ti mediante PM por PS. Demostró que el procesamiento del Ti HDH mediante PS, permitía obtener componentes de Ti con propiedades mecánicas comparables con materiales de Ti procesados mediante forja. Por último, otros autores como *J. Lou and D. Zhang* [42,43,44] han centrado sus estudios en mejorar la compresibilidad de los polvos de Ti HDH mediante la adición de pequeños porcentajes de lubricantes (0,3-1wt.%) como ácido esteárico o estereato de magnesio demostrando con ello los beneficios que eso conlleva en el procesamiento de prensado en frío obteniendo una mejora en los valores de densidad en verde. Tras el proceso de compactación los componentes en verde fueron sinterizados en vacío a temperaturas comprendidas entre 1300-1350 °C obteniendo materiales sinterizados con valores del 95 % respecto del valor teórico con propiedades mecánicas más homogéneas.

Después de un procesamiento por PS se puede afinar la microestructura mediante el método de deformación plástica severa (SPD) como el ECAP (equal channel angular pressing) [45,26]. Estos métodos se han demostrado eficaces para disminuir el tamaño de grano de los componentes de Ti y mejorar así las propiedades mecánicas, pero presentan el inconveniente de no ser aplicables en el caso de apostar por obtención de componentes con la forma final o cercana a la final (near net shape).

Como se puede apreciar la mayoría de los trabajos de investigación se centran en la aleación de Ti-6Al-4V y CP Ti principalmente. En la mayoría de los trabajos utilizan polvos de Ti HDH y Ti-esponja con forma irregular en el que para obtener altas densidades son necesarios altas temperaturas (1250 a 1350 °C) y tiempos prolongados (2-4 horas) y en algunos casos se le aplica otro procesamiento mediante HIP para intentar reducir la porosidad residual, alcanzando densidades del 99%, pero ello conlleva un aumento en contenido en elementos intersticiales con el consecuente detrimento de las propiedades mecánicas. Actualmente, el reto de la PM del Ti es conseguir reducir costes, para ello es necesario mejorar los métodos de producción de polvo de Ti y el procesamiento del mismo mediante técnicas PM como el PS que es el método más barato entre las técnicas PM y fácilmente automatizable para procesos industriales. En este sentido, los esfuerzos actuales van encaminados a obtener materiales de Ti con altas densidades, con microestructuras más finas y homogéneas, con buenas propiedades mecánicas. Para ello, reducir temperaturas y tiempos del proceso, ahorraría de costes significativos.

1.2.2 Compactación isostática en caliente (HIP)

Existen dos variantes del proceso HIP como se ha mencionado anteriormente. La primera, se suele utilizar para reducir la porosidad residual de componentes de Ti tras aplicar un procesamiento por PS y la segunda variante es para procesar polvos esféricos de Ti, los cuales son difíciles de procesar mediante PS convencional. Gracias a esta técnica se pueden obtener componentes de Ti con altas densidades, cercanas al 99% con respecto a la teórica.

El procesamiento por HIP de la aleación Ti-6Al-4V, tanto de productos obtenidos por fundición [46,47] como a partir de polvo esférico prealeado, suele llevarse a cabo en el intervalo 890-960°C aplicando una presión de 100 y 200 MPa durante 2-4 horas y estos parámetros suelen ser muy parecidos para todas las aleaciones de Ti, especialmente cuando son aleaciones $\alpha+\beta$ como la Ti-6Al-6V-2Sn. Recientemente Y. Kim *et al* [48] estudiaron la aleación Ti-6Al-4V procesada mediante HIP con diferentes condiciones a partir de polvos prealeados obtenidos por atomización por plasma (PA), atomización por gas (GA) y Ti HDH con morfología angular. Los parámetros del proceso fueron 880-980°C, 100 MPa durante 4 horas. Los valores de límite elástico obtenidos para GA a 980 °C fue 829 MPa, para PA 812 MPa y para el HDH 1044 MPa las cuales se han comparado con una aleación obtenida por forja que mostraba valores de 820 MPa. Así mismo obtuvieron también mejoras en la resistencia a tracción para GA a 980°C 907 MPa, para PA 897 MPa y para el HDH 1065 MPa las cuales también se han comparado con la aleación obtenida por forja que mostraba un valor de 889 MPa. L.Xu *et al* [49] se centraron también en estudiar la aleación Ti-6Al-4V obtenida mediante polvo prealeado producido por atomización por gas (PA), el cual fue consolidado mediante HIP a temperaturas que oscilaban entre 800 a 940 °C, con presiones que varían desde 40 hasta 120 MPa durante 3 horas para todos los casos. Los autores demostraron que las propiedades de tracción después de diferentes tratamientos térmicos mostraban que tanto la geometría de las muestras y, tanto el tipo y la velocidad de enfriamiento (en aire, en el horno y templado en agua) presentaban una influencia significativa en las propiedades mecánicas. El valor máximo de densidad logrado alcanzaba el 99,7 % respecto de la densidad teórica, con un valor de

límite elástico de 845 MPa, una resistencia de 930 MPa y una elongación de 18,5 %. El estudio de los materiales de Ti-6Al-4V en función de los diferentes métodos de enfriamiento conducía a obtener microestructuras más finas y homogéneas, las cuales presentan propiedades mecánicas comparables a una aleación de forja de Ti-6Al-4V. También realizaron un análisis mediante elementos finitos donde analizaban el efecto de interacción entre la presión y la temperatura en la densidad relativa de los materiales de Ti-6Al-4V durante el proceso HIP, donde los resultados experimentales estaban de acuerdo con los obtenidos mediante la predicción por simulación con elementos finitos.

La mayoría de los trabajos encontrados están encaminados al procesamiento de polvos de Ti y la aleación Ti 6Al-4V. El inconveniente del HIP es que resulta más costosa que la tradicional PS y que la mayoría de los trabajos utilizan polvos de Ti HDH con los consecuentes problemas que eso conlleva (presentan sales residuales que impiden la completa densificación de los materiales a causa de los gases que se forman durante el calentamiento quedando atrapados en los poros).

1.2.3 Otras técnicas PM no convencionales (MIM, SPS, ADDITIVE MANUFACTURING (AM))

En este apartado se expondrá otras técnicas PM no-convencionales que se utilizan para consolidar polvos de Ti. Entre ellas se destaca el **moldeo por inyección de polvos (MIM)**. El procesamiento mediante MIM permite la obtención de piezas en verde con formas complejas, gran estabilidad dimensional y alta consistencia de un modo reproducible mediante formulaciones con un elevado porcentaje de material orgánico. El proceso MIM comienza con la mezcla de polvo de Ti con uno o más polímeros (ligantes) para producir “feedstock”, seguido de inyección de la materia prima homogeneizada en un molde con la forma deseada; más tarde se procede con la eliminación de polímero y sinterización final. Actualmente, está cobrando importancia porque es capaz de producir componentes de Ti con formas complejas y con forma casi final con densidades >95% de la teórica, los cuales muestran propiedades mecánicas comparables a los materiales obtenidos por aleaciones de forja. Las desventajas del MIM en el Ti es que presentan contenidos de ligante orgánico entre el 15-60%. Estos altos porcentajes presentes en la mezcla muestran problemas en la etapa de eliminación del polímero (“debinding”) y dificultan el uso y la dispersión de partículas, especialmente las submicrónicas y nanométricas, por las altas viscosidades que generan [50].

En los últimos años la alternativa que se ha planteado para eliminar los problemas derivados del ligante es el uso de gelificantes que requieren de menor cantidad de aditivos orgánicos [51]. Sin embargo, mediante este tipo de procesamiento se obtienen piezas con menor consistencia y estabilidad dimensional que mediante MIM con ligantes poliméricos. También se está investigando el Ti y sus aleaciones mediante la tecnología MIM para aplicaciones en la industria biomédica. En este sentido, *C.Liang-jian et al* [52] utilizaron la tecnología MIM para producir implantes de Ti poroso, mediante mezclas de polvo de Ti HDH y polvo de NaCl que actuará como espaciador; como ligante se ha utilizado PEG y polietileno de alta densidad (HDPE). En este estudio se obtuvieron materiales de Ti porosos (para 30% de NaCl: 42,4% y para el 60% de NaCl: 71,6%) con tamaño de poros de hasta 300 μm . La adición de NaCl (30% hasta 60%) disminuye la resistencia a

compresión de 316 MPa a 17,5 MPa y el módulo elástico de 3.03 a 0.28 GPa, los resultados fueron comparados con las propiedades que presenta el hueso esponjo que muestra una resistencia a compresión de 25 MPa y un módulo elástico de 1,28 GPa. A.T.Sidambe *et al* [53] fabricaron componentes de Ti para aplicaciones biomédicas mediante MIM utilizando para ello diferentes ligantes como (polietilenglicol) PEG, polimetilmetacrilato (PMMA) y ácido esteárico. Los componentes de Ti obtenidos mostraban valores de resistencia a compresión, elongación y los niveles de oxígeno comparables a un Ti de grado 2 (resistencia a tracción: 345 MPa elongación: 20% y contenido en oxígeno: 0,25 wt.%). Otros autores como D.Zhao *et al* [54] y W.Limberg *et al* [55] procesaron aleaciones de Ti-Nb por MIM. El primero de los trabajos utilizó aleaciones de Ti-Nb (con diferentes porcentajes de Nb de 10 hasta 22 wt.%) mediante MIM. Las piezas obtenidas fueron sinterizadas a 1500°C durante 4 horas, obteniendo una buena combinación de alta resistencia y bajo módulo de elasticidad. El aumento del porcentaje de Nb proporcionaba microestructuras más refinadas que daban lugar a mejores propiedades mecánicas. En el segundo de los trabajos fabricaron la aleación Ti-45Al-5Nb-0.2B-0.2C mediante MIM. Los componentes de Ti fueron sinterizados a 1500 °C durante un máximo de 2 horas, obteniendo valores de resistencia a tracción del orden de 625 MPa mostrando una elongación de 0,19 % a temperatura ambiente. Recientemente, R. German [56] relata en una revisión bibliográfica los principales avances en procesamiento de Ti por MIM. German concluye la revisión enfatizando en la necesidad de partir con polvos de Ti de elevada pureza y optimizar cada paso del proceso MIM con el fin de reducir al mínimo la contaminación de los componentes de Ti por elementos intersticiales. En este sentido, es necesario tener en cuenta los ligantes utilizados, atmosferas, sustratos, ciclos térmicos, temperaturas máximas entre otras variables.

Otra técnica de consolidación de polvos de Ti que resulta interesante es el **spark plasma sintering (SPS)**. Es una técnica que permite superar las dificultades que ofrece el PS, como microestructuras gruesas debido a las altas temperaturas de sinterización utilizadas y largos tiempo de mantenimiento. En la bibliografía se pueden encontrar muchos trabajos sobre la consolidación de polvos de Ti mediante SPS. Eriksson *et al* [57] utilizaron la técnica de SPS para fabricar materiales de Ti a partir de polvo comercial CP-Ti grado 2 (O=0,2 wt.%, 45 µm, morfología esférica), así mismo fabricaron componentes de Ti mediante HIP para comparar el comportamiento a sinterización de ambos métodos. Las condiciones del proceso por SPS fueron 950°C, 50 MPa de presión y sin retención isotérmica, obteniendo densidades >99%. Incrementado la presión a 100 MPa permitió reducir aún más la temperatura a 730°C obteniendo también densidades >99%. Las condiciones del proceso HIP fueron 950°C, 60 min de retención isotérmica y 30 MPa de presión, bajo esta condiciones se obtuvieron también materiales con densidades >99%. Los autores concluyeron que el método que presentaba mejores resultados para obtener componentes de Ti con elevada densidad era mediante SPS que utilizaba condiciones menos energéticas que conducían a más microestructuras finas. El contenido de O final alcanzado por ambos métodos no se especificó. Zadra *et al* [58] evaluaron las propiedades mecánicas del CP-Ti fabricado por SPS a temperaturas de 700°C a 1150 °C durante 5 min a 60 MPa de presión. Las propiedades mecánicas obtenidas son comparables a los componentes de Ti obtenidos mediante forja. Más recientemente,

Zadra [59] utilizó el proceso de aleación mecánica seguido de SPS para fabricar componentes de Ti elemental (900-1250 °C, 30 MPa de presión, con una velocidad de calentamiento de 100°C/min y manteniendo estas condiciones durante de 1 min). La combinación de ambos procesos permitió obtener componentes de Ti con buenas propiedades mecánicas a 900 °C, debido al menor tamaño de grano y a la presencia de pequeños óxidos. El límite elástico alcanzado fue 627 MPa y una elongación de 17%. El polvo obtenido por aleación mecánica presentó análogas propiedades mecánicas que un polvo comercial CP-Ti grado 4 pero con menor contenido de oxígeno (0,24 wt.%) comparable a un CP-Ti comercial grado 2. Del mismo modo, *Ertorer et al* [60,61] fabricaron componentes de Ti mediante SPS a partir de un polvo de CP-Ti (grado 2, contenido en O: 0,19 wt.%) el cual ha sido procesado mediante molienda criogénica (8 horas en Ar a -90 °C) y consolidado por SPS. Tras la molienda criogénica el contenido de O se vio incrementado hasta 0,252 wt.%. Se emplearon distintas condiciones para consolidar el polvo de Ti mediante SPS entre las que destacan; temperaturas de 750 °C hasta 900°C, velocidades de calentamiento de 50°C/min hasta 100°C/min y presiones desde 40 MPa hasta 80 MPa. Las propiedades mecánicas que obtuvieron fueron resistencia a tracción (UTS) 840 MPa, límite elástico (YS) 770 MPa, y gracias al empleo de la molienda criogénica permitió mejorar la ductilidad (mediante el empleo de Ar como medio para realizar la molienda criogénica y el uso de una baja temperatura del proceso) con una elevada elongación de aproximadamente 27% (no se especificó el contenido de O tras la consolidación del polvo por SPS). No solo se ha utilizado el SPS para el CP-Ti sino que se ha expandido su uso a otras aleaciones como la Ti-6Al-4V fabricada a partir de polvos prealeados, las cuales mostraban propiedades mecánicas superiores a la fabricada mediante forja. Recientemente, *Izui et al* [62] fabricaron aleaciones Ti-5Fe, Ti-5Al y Ti-5Mo a partir de mezclas de polvos elementales mediante SPS obteniendo unas aceptables propiedades mecánicas. Por último, *Ya Feng Yang et al* [63] investigaron la aleación Ti-6Al-4V preparada a partir de polvo elemental de Ti y la aleación maestra 60Al-40V; así mismo prepararon la aleación Ti-6Al-4V a partir de polvo prealeado (PA) para su comparación. Las propiedades mecánicas alcanzadas fueron mayores que para la aleación preparada por PA, resistencia a tracción 1037 MPa, límite elástico 929 MPa y una elongación de 22%.

La ventaja de la técnica de SPS es que se puede obtener microestructuras más finas y menor contenido en elementos intersticiales debido al empleo de menores temperaturas y tiempos empleados mediante descargas eléctricas entre las partículas de polvo, generadas con la aplicación instantánea de una corriente de plasma pulsada durante el proceso que conducen a obtener materiales de Ti con elevadas densidades [64,65,66,67,68]. Las desventajas de esta técnica es que permite menor versatilidad, se limita a geometrías más simples, por lo que son necesarias operaciones de acabado. Además, hay que tener en cuenta otros factores como son: las altas temperaturas se alcanzan de una forma rápida, (para conseguir una homogeneidad en el material sinterizado es necesario evitar o minimizar esos gradientes de temperatura). Parámetros como el tamaño y la forma del molde y de los pistones empleados, su conductividad eléctrica y térmica, el espesor del mismo, la presión y velocidad de calentamiento empleadas, el contacto existente entre el molde y los pistones de grafito (contaminación por C), las propiedades eléctricas

y térmicas de la muestra que se quiere sinterizar así como la masa de la misma, influyen drásticamente en la distribución de temperaturas.

Otra técnica que presenta un alto atractivo para la fabricación de componentes de Ti para la industria aeroespacial y biomédica es la manufactura aditiva (**Additive Manufacturing**), que engloba los procesos de unión de materiales para crear objetos, usualmente capa a capa, a partir de datos 3D de un modelo, de forma opuesta a las técnicas de fabricación sustractiva [69]. En la Fig 1.10 se muestran las diferentes técnicas que engloban la manufactura aditiva.

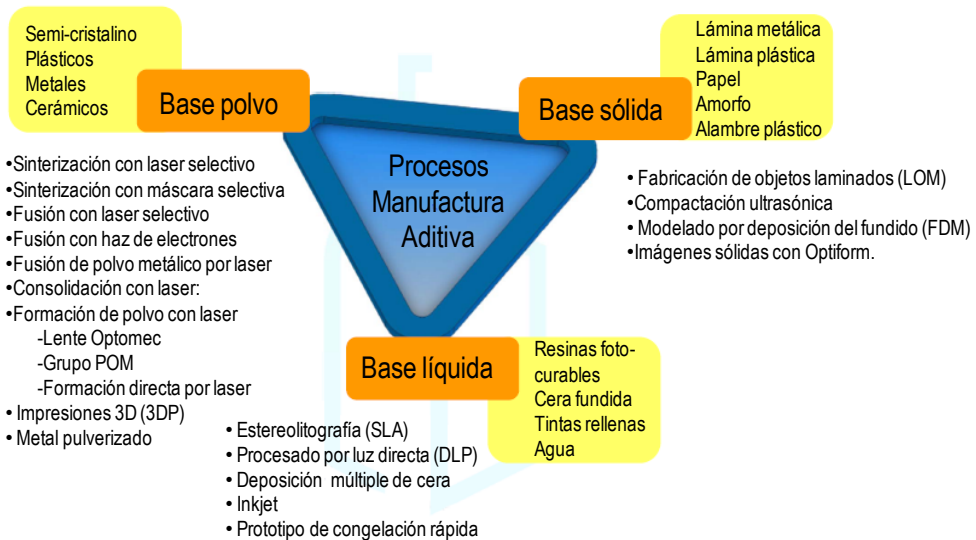


Fig 1.10. Esquema de los diferentes procesos de la manufactura aditiva

Estas tecnologías permiten la fabricación directa de objetos 3D a partir de datos o modelos CAD (Computer Assisted Design). En la actualidad, estas tecnologías permiten fabricar piezas 100% funcionales con un alto valor añadido y constituyen un conjunto de tecnologías emergentes que se están convirtiendo en serias competidoras de los procesos de mecanizado y conformado tradicionales. Este tipo de tecnologías se están introduciendo de una manera creciente en sectores tales como el biomédico, aeronáutica, automoción, molde y matricería, y cada vez más en la fabricación de productos de consumo general. Dicha técnica permite la fabricación de piezas de gran tamaño, con geometrías complejas y de gran precisión dimensional. El proceso de AM tiene algunas ventajas notables como son: la reducción del ciclo de producción y el coste, alta tasa de aprovechamiento de material y ofrece una excelente flexibilidad. Esta técnica presenta un gran potencial para la fabricación de grandes componentes metálicos con formas complejas, especialmente para aquellos materiales difíciles de procesar como son las aleaciones de titanio [70, 71, 72, 73, 74]. Las aleaciones de titanio procesadas mediante AM tienen excelentes propiedades mecánicas comparables o incluso superiores a los materiales obtenidos por forja [75, 76]. Dentro de la manufactura aditiva se destaca el proceso de fusión selectiva por láser (SLM) y el robocasting (también llamada direct write assembly).

El **proceso de fusión selectiva por láser (SLM)**, es un proceso de fabricación aditiva desarrollado recientemente para materiales metálicos [77,78]. El proceso se basa en la fusión mediante la acción de un láser de polvo metálico predepositado en capas muy finas y uniformes sobre una plataforma de trabajo; el proceso se repite capa a capa hasta completarse la pieza. El láser genera en cada capa el contorno de la pieza a construir fundiendo el polvo. La plataforma desciende a lo largo del eje z tras finalizar cada capa una distancia igual al espesor de la capa de trabajo (habitualmente entre 20 y 50 micras). Los procesos de aplicación y fusión se repiten de forma sucesiva hasta que se completan todas las capas que constituyen la pieza final [79]. En la Fig 1.11 se puede observar un esquema del proceso SLM. En la tecnología SLM se utiliza un láser como fuente de energía para fundir el polvo. Mucho de los materiales metálicos aptos para este proceso son susceptibles a la oxidación. Por este motivo el proceso SLM se lleva a cabo en cámaras cerradas y habitualmente en atmósferas protectoras (no oxidantes). Es habitual trabajar con aleaciones de titanio o cobalto-cromo en atmósferas inertes de argón.

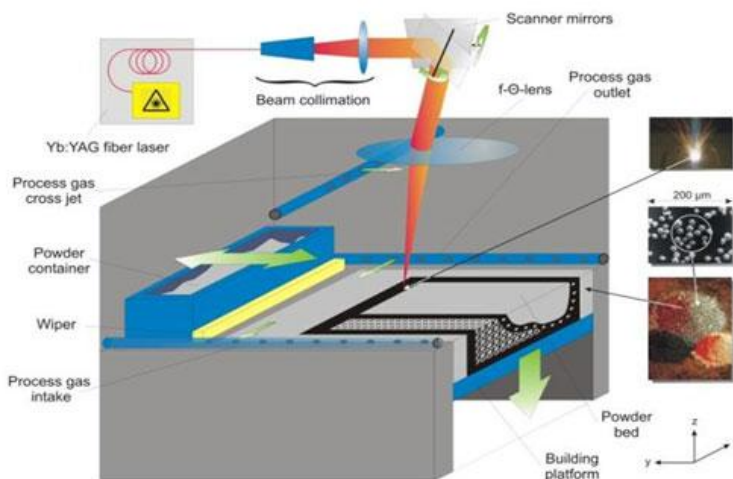


Fig 1.11. Descripción el proceso SLM.

Los implantes médicos son una de los nichos de mercado más importantes de la tecnología SLM. Al igual que el cuerpo humano, se trata de piezas personalizadas y únicas. La tecnología SLM tiene un gran número de ventajas en esta aplicación entre las que destacan: la posibilidad de fabricación de formas complejas y personalizadas, la inmediatez en el desarrollo de una solución (a partir de una tomografía de la zona a reconstruir se puede diseñar a medida un implante), la reducción del tiempo y de las complicaciones quirúrgicas (se puede ajustar el implante en modelos antes de la operación sobre moldes o esqueletos fabricados en polímero a partir de la zona a reconstruir) y la posibilidad de fabricación de estructuras ligeras y graduales con una mayor compatibilidad biomecánica, confort y osteointegración. Otra de las ventajas de la tecnología SLM es que permite fabricar estructuras reticulares o de celosía. Este tipo de estructuras proporcionan un potencial enorme para conseguir un aligeramiento estructural pero hasta ahora era complicado fabricarlas mediante procesos convencionales. Sin embargo, las posibilidades que ofrece la

tecnología SLM se están aplicando de una manera cada vez más patente en sectores donde la reducción de peso y el aumento de la relación resistencia frente a peso suponen una ventaja. En particular en el sector aeronáutico, esta tecnología está suponiendo una verdadera revolución y se están consiguiendo reducciones importantes del peso y de los costes de producción. Además cuenta con la ventaja de la reducción del volumen de material de partida necesario y de la reducción del consumo de combustible.

Entre los múltiples trabajos que se pueden encontrar en la bibliografía se destacan los estudios de *H.Miura et al* [80] en los que estudiaron la aleación Ti-6Al-7Nb procesada mediante “additive manufacturing” para crear materiales para su aplicación en dispositivos médicos. Actualmente, *Y.J Liang et al* [81] investigaron la aleación Ti/Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V. Los parámetros de procesamiento que utilizaron fueron los siguientes: potencia del láser 4500-5000 W, diámetro del haz 5 mm, velocidad de exploración láser 300-350 mm/min y la velocidad de alimentación de polvo de 10,5 a 12,5 g/min. En estos estudios los autores estudiaron la variación composicional y la evolución microestructural de las aleaciones durante el proceso. La principal desventaja de esta técnica también radica en el alto coste.

Otra de las técnicas destacables dentro de la manufactura aditiva es el **robocasting** (también llamada direct write assembly o micro robotic deposition) es una técnica de fabricación englobada dentro de las llamadas “solid free-form fabrication” (SFF) que permite fabricar materiales cerámicos, metálicos y compuestos densos [82, 83, 84, 85, 86]. Esta técnica consiste en la deposición mediante un brazo robótico de una suspensión altamente concentrada, homogénea, y estable (tinta) capaz de soportar plenamente su propio peso durante el montaje (Fig 1.12 (a)). El proceso utiliza contenidos de compuestos orgánicos mínimos (<1wt.%). El material diseñado por ordenador es construido mediante deposición del material capa por capa. El brazo robótico provisto de un jeringa deposita la tinta (Fig 1.12 (b)) (suspensión cerámica o metálica estable) formando estructuras como la que se representa en la Fig 1.13.

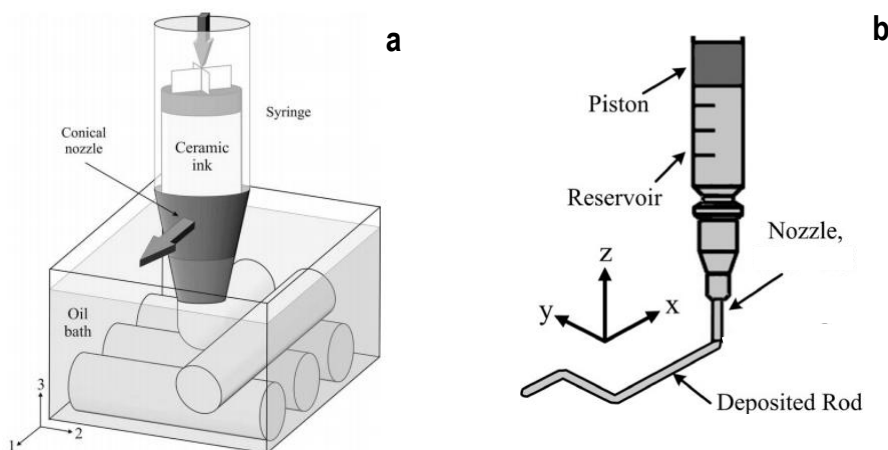


Fig 1.12. Esquema del proceso de fabricación del robocasting

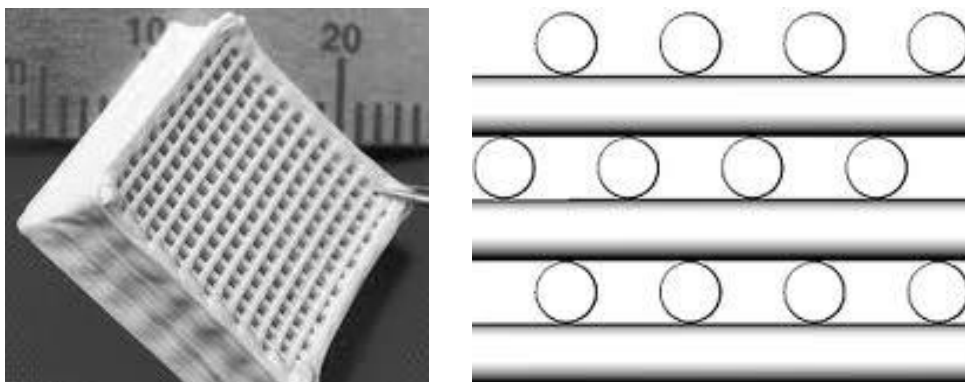


Fig 1.13. Materiales obtenidos por robocasting

1.2.4 Desventajas de la PM para procesar componentes de Ti

Como se deduce de la revisión bibliográfica presentada en los puntos 2, 2.1, 2.2 y 2.3 en los últimos años ha crecido el interés por el desarrollo de nuevas técnicas pulvimetalúrgicas para el procesamiento de aleaciones de titanio. El mayor interés surge de la posibilidad de disminuir el coste del producto final, debido a las características de las técnicas PM. Sin embargo, han surgido otros problemas en los que se está trabajando activamente. Entre ellos se encuentran: (1) el engrosamiento del tamaño de grano que experimentan las aleaciones de Ti durante la sinterización; (2) las propiedades mecánicas del material sinterizado, que se ven altamente afectadas por el contenido de oxígeno y la porosidad residual, siendo estos factores especialmente negativos para la resistencia a fatiga y la ductilidad; (3) la calidad y coste del polvo disponible, que siguen siendo variables, existiendo distintos métodos en desarrollo para mejorar ambos. Para abordar el problema del engrosamiento del tamaño de grano y conseguir una microestructura más fina que la que se obtiene por PM convencional (prensado en frío y sinterización) se puede recurrir a técnicas de sinterización rápida como el Spark Plasma Sintering (SPS), que permite tiempos cortos y menor temperatura de sinterización. Sin embargo, el SPS permite menor versatilidad y limita a geometrías más simples, por lo que son necesarias operaciones de acabado.

Por lo tanto, el reto de este trabajo de investigación es plantear estrategias para obtener microestructuras finas y homogéneas con baja porosidad y bajo contenido de elementos intersticiales, especialmente oxígeno, reduciendo las temperaturas y tiempos de sinterización mediante la técnica PM de bajo coste PS. Para ello se proponen dos vías para conseguir este propósito: (1) el uso de polvos de pequeño tamaño de partícula, que activan la sinterización disminuyendo la temperatura y por tanto el crecimiento de grano y la absorción de oxígeno y, (2) la introducción de pequeñas cantidades de partículas cerámicas o metálicas para anclar el borde de grano e impedir su crecimiento.

1.3. ESTRATEGIAS DE CONTROL DEL TAMAÑO DE GRANO EN METALES

Las estrategias más habituales empleadas para controlar el crecimiento del tamaño de grano en los metales son: (a) “**particle pinning**” (pinzamiento de bordes de grano mediante partículas de segunda fase) y (b) “**solute/impurity drag**” (formación de una solución sólida sustitucional o intersticial). Estas estrategias además de proporcionar un mecanismo de control del tamaño de grano en los metales también aportan un aumento en dureza y en la resistencia al desgaste de los componentes de Ti como han demostrado recientes trabajos de investigación [87,88,89].

El primero en estudiar el crecimiento de grano en presencia de pequeñas partículas de segunda fase fue **C. Zener** en una comunicación privada a C.S.Smith, que este incluyó en una de sus publicaciones [91]. Zener propuso que la fuerza motriz para el crecimiento de grano podía ser contrarrestada por una fuerza de pinzamiento ejercida por las partículas situadas en borde de grano. Como consecuencia, el crecimiento de grano podía ser completamente inhibido cuando el tamaño de grano alcanza un tamaño crítico (R_c) dado por (Ecuación 1.3):

$$R_c = \frac{4r}{3f} \quad \text{Ecuación 1.3}$$

donde R_c es el límite de Zener, r el radio de las partículas y f la fracción en volumen de partículas.

La ecuación de Zener no es una teoría de crecimiento de grano en presencia de partículas de segunda fase, sino el valor de un radio crítico de grano que no crecerá ni disminuirá como consecuencia de un equilibrio entre la fuerza impulsora del crecimiento y la fuerza de pinzamiento ejercida por las partículas. Su importancia radica en el hecho de que por primera vez se demostró que en un material con partículas dispersas, la reducción del tamaño de grano de las partículas y/o el aumento de su fracción en volumen podía dar lugar a una reducción del tamaño del grano final del material.

La ecuación de Zener sería más tarde modificada por **Nishizawa et al (1997)** [90], en la que los autores mostraban la relación entre el radio (R) de grano promedio y el radio de las partículas (r), y su fracción en volumen mediante la Ecuación 1.4:

$$R = \beta \left(\frac{r}{f_p^m} \right) \quad \text{Ecuación 1.4}$$

donde m y β son $2/3$ y $4/3$ [90, 91], respectivamente.

En general, en la mayoría de las ecuaciones obtenidas posteriormente se ha encontrado que la fuerza motriz para el crecimiento de grano es menor que la que utilizó Zener en su desarrollo, y que la fuerza de pinzamiento debida a la presencia de partículas es muy superior, por lo que el radio crítico es menor que el obtenido en la ecuación original. Sin embargo, en todas ellas se mantiene la dependencia del radio crítico con r/f . Información más detallada acerca de las hipótesis de la teoría de Zener y algunas referencias que las modifican se pueden encontrar en [92,93,94,95].

Por otro lado, mantener el control del tamaño de grano mediante “solution/drag” se logra mediante la adición de solutos o impurezas (ya sean mediante partículas metálicas o cerámicas) a un metal con el fin de reducir la movilidad de sus bordes de grano en varios órdenes de magnitud. La migración de los bordes de grano se puede ver afectada incluso en metales ultrapuros [96], donde la presencia de impurezas se reduce a pocas partes por millón, puesto que la movilidad depende de la concentración de impurezas en borde de grano, más que por la concentración total en el volumen del material. La asunción básica de las teorías de solute drag es que existe una interacción entre el borde de grano y los átomos de soluto [97,98,99,100,101,102], de manera que los átomos de soluto segregados al borde de grano intentan permanecer en él. Al moverse el borde de grano lo hace cargado de impurezas o solutos, por lo que la velocidad de migración será inferior a la de un borde libre de ellos. Las primeras teorías sobre el movimiento de los bordes de grano en soluciones sólidas se atribuyen a *Lucke y Detert* [103], pero el modelo más utilizado es el de *Chan/Lucke-Stuwe* que sirvió como base para posteriores desarrollos concernientes a solute drag [104,105,106,107].

Los metales pueden ser reforzados mediante la adición de partículas cerámicas o metálicas, las cuales ofrecen una mejora en las propiedades mecánicas. En la bibliografía podemos encontrar múltiples trabajos que ponen en práctica las teorías anteriormente explicadas. Entre ellos podemos destacar; Mg/Ti [108], Mg/ Al_2O_3 [109], Al/ B_4C , Al/TiB₂ y Al/Si₃N₄ [110] y Al/ Al_2O_3 [111]. Por tanto, la conclusión general que podemos extraer de estos trabajos es que la adición de segundas fases (metálica o cerámica) induce a una mejora de las propiedades mecánicas así como, una ayuda a controlar el tamaño de grano y refinar la microestructura.

1.3.1 Estrategias de control del tamaño de grano aplicado al Ti y sus aleaciones

La mayoría de los trabajos reportados en la bibliografía centran sus estudios en incrementar las propiedades mecánicas del Ti y sus aleaciones. Concretamente, todos los esfuerzos se centran en buscar mejoras en la resistencia y en la dureza de los componentes de Ti, además de mejorar otras propiedades como la resistencia a la corrosión y oxidación. Para ello, lo más habitual es introducir elementos de segundas fases, ya sean cerámicos o metálicos en una matriz de Ti, debido a que este presenta facilidad para disolver por sustitución o inserción de otros elementos [12]. Los elementos se disuelven estabilizando alguna de las dos fases alotrópicas del Ti, y la distinta solubilidad en esas fases está relacionada con el tipo de red del soluto, y con el número de electrones de valencia. La utilización de mecanismos de control de crecimiento de grano en el Ti será necesaria si se quiere (preservar y controlar) un tamaño de grano pequeño y bajo contenido en elementos intersticiales. En la literatura existen numerosos ejemplos de refinamiento de tamaño de grano en el Ti y sus aleaciones mediante particle pinning así como solute drag con la consiguiente mejora de las propiedades mecánicas utilizando para ello técnicas PM [111,112,113,139].

Las estrategias más empleadas para afinar la microestructura del Ti y sus aleaciones es mediante la introducción de elementos o compuestos tales como el silicio (Si) [114], magnesio (Mg) [115],

boruro de titanio (TiB) [116,117,118,119], carburo de titanio (TiC) [120], diboruro de titanio (TiB₂),[121], itrio (Y) [122], dióxido de titanio (TiO₂) [142,123,124], siliciuro de cerio (CeSi₂) [125],... entre otros, los cuales ayudan a mejorar las propiedades mecánicas del Ti como la resistencia al desgaste y dureza entre las más destacables.

Los principales trabajos llevados a cabo durante estos años sobre el control del tamaño de grano en el Ti y sus aleaciones, así como la mejora de las propiedades mecánicas, se recogen a continuación:

D. Handtrack et al [87] obtuvieron componentes de Ti con alta resistencia y elevados valores de dureza producidos mediante molienda de polvos de Ti-Si, los cuales fueron consolidados mediante “spark plasma sintering” (SPS). Los valores de dureza y resistencia de estos materiales eran comparables con la aleación Ti-6Al-4V usada para implantes. A su vez obtuvieron también una mejora en la resistencia a desgaste cuando se compara con la misma aleación (Ti6Al-4V). La mejora de estas propiedades se consiguió mediante la formación del siliciuro de titanio Ti₅Si₃ encontrados dispersos homogéneamente en la matriz de Ti. Gracias a la formación de estos dispersoides (tamaños de 100-200 nm) y el empleo del SPS (presión:80 MPa, T^a: 700°C, durante 6 min), se consiguió controlar el tamaño de grano (tamaños de 200 hasta 400 nm) lo que propició la mejora de propiedades mecánicas.

Otros elementos que son capaces de afinar la microestructura del Ti mediante el control del tamaño de grano son las tierras raras (TR). Estos elementos se han usado desde 1980 en la fabricación de componentes de Ti con el fin de mejorar las propiedades mecánicas. [126, 127]. El mecanismo por el cual las TR pueden refinar las microestructuras se basa en la formación de óxidos de estos elementos durante el proceso de sinterización. Estos óxidos bloquean las fronteras de grano e impiden el crecimiento de los granos. Estos pueden ser añadidos en forma elemental, óxido o en forma de boruro. *C.Y.Yong et al* [122] estudiaron el efecto de introducir itrio (Y) en la aleación de Ti-17Al-27Nb (empleada en aplicaciones de alta temperatura) obtenida a partir de polvo de Ti elemental (pureza>99,7%) y la aleación maestra Ti-Al-Nb mediante “induction skull melting” (ISM). Demostraron que la introducción de 0,85 wt.% de Y en la aleación de Ti producía un refinamiento en el tamaño de grano cuando se compara con la aleación Ti-17Al-27Nb. Este refinamiento en el tamaño de grano era producido por la formación de fases Y₂Al distribuidas principalmente en las fronteras de grano, las cuales no solo contribuyen a controlar el tamaño de grano sino a enducir el material por medio de la restricción del movimiento de las fronteras de grano. Además, la introducción de Y producía un incremento en la elongación de la aleación de Ti. Entre los trabajos más recientes en el control de tamaño de grano mediante la adición de TR destaca el de *Y.Liu et al* [128]. En este trabajo de revisión los autores muestran el efecto de utilizar TR como La e Y en materiales de Ti y sus aleaciones procesadas mediante PM (Ti-1.5Fe-2.25Mo con diferentes contenidos de LaB₆). Los estudios se centran en investigar la densificación, propiedades mecánicas y resistencia a la oxidación entre las más destacables. Los elementos de TR reducen el contenido de oxígeno de la matriz de Ti, y contribuyen a mejorar la unión partícula-partícula durante la sinterización, dando lugar a un incremento en la ductilidad de los componentes de Ti. Más recientemente, *Y.F.Yang et al* [129] investigaron la adición de un pequeño porcentaje (\leq

0.5 wt.%) de partículas de siliciuro de cerio (CeSi_2) a polvo de Ti HDH elemental (pureza del 99,5 % con tamaño de partícula de 250 μm y O:0,25 wt.%), y las aleaciones Ti-6Al-4V y Ti-10V-2Fe-3Al procesadas por PM (600 MPa de presión y sinterización a vacío 1350°C y 120 min). Los estudios demostraron que la adición de partículas de CeSi_2 tanto al polvo elemental como a las aleaciones de Ti producía un refinamiento en la microestructura mediante el control del tamaño de grano así como, una mejora en la ductilidad de los componentes de Ti. El silicio (Si) mejora el comportamiento a sinterización mientras que el cerio (Ce) reduce los niveles de oxígeno (O) y cloro (Cl) proveniente del polvo de Ti-HDH. La formación de partículas CeO_2 y CeCl_xO_y en la microestructura de los materiales de Ti producía un efecto “pinning” impidiendo el crecimiento de los granos (ya que estos se encontraban en las proximidades de las fronteras de grano. Con contenidos del 0,3 wt.% se producía una gran disminución del tamaño de grano. (Con 0 wt.% de CeSi_2 el CP-Ti presentaba 200 μm , y para las aleaciones Ti-6Al-4V y Ti10-2Fe-3Al 360 μm y 365 μm respectivamente con el 0,3 wt.% de CeSi_2 se obtenía para el CP-Ti 100 μm y para las aleaciones Ti-6Al-4V y Ti10-2Fe-3Al se logró reducir el tamaño de grano a 125 μm y 150 μm respectivamente).

Por otro lado, *Y.Lui et al* [130] estudiaron cómo la adición de elementos de aleación contribuye a mejorar las propiedades mecánicas en la fabricación de materiales de Ti y aleaciones de Ti por PM. Es posible diseñar componentes de Ti mediante la adición de elementos o compuestos en función de los requerimientos deseados. Por ejemplo, la adición de hierro (Fe) acelera el proceso de sinterización [131], molibdeno (Mo) y aluminio (Al) endurecen el material mediante la formación de una solución sólida [132], y las tierras raras (TR) son elementos efectivos para mejorar la ductilidad de los componentes de Ti y sus aleaciones debido a que reducen el contenido de oxígeno. Por otro lado, la adición de Cr_2C_3 en la aleación Ti-1.5Fe-2.25 Mo-1.2Nd-0.3Al induce la formación in situ de compuestos TiC en la matriz de Ti, por su parte el Cr se disuelve en la matriz de Ti ($(\text{Ti}+\text{Cr}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{TiC}+\text{Ti}(\text{Cr}))$), los cuales contribuyen a endurecer el material (endurecimiento por “pinning” (TiC) y endurecimiento por solución sólida (Ti(Cr)), así como controlar el tamaño de grano mediante el bloqueo de las fronteras de grano (tamaño de grano obtenido 40 μm mucho más pequeño que la aleación de Ti-1.5Fe-2.25 Mo-1.2Nd-0.3Al sin refuerzo de partículas de TiC)

Otros trabajos demuestran que los materiales base Ti y sus aleaciones pueden endurecerse mediante solución sólida así como, controlar y afinar la microestructura mediante la adición o formación de partículas de TiC o TiB, las cuales producen una mejora en la resistencia a tracción [133, 134, 135, 136, 137]. Estos compuestos presentan un cierto atractivo para reforzar las microestructuras de componentes de Ti debido a que son completamente compatibles y pueden ser sintetizadas fácilmente in situ. Entre los trabajos más reportados en la literatura destacamos los *B.Y.Chen and K.S.Hwang* [138], *S.Li et al* [139] y *Z.X.Du et al* [140]. En el primero de ellos, los autores mostraron que la adición de carbono (C) a la aleación Ti-Fe presentaba una mejora en las propiedades mecánicas mediante el endurecimiento de los materiales de Ti así como, impedía el crecimiento de los granos mediante la formación de TiC in situ. En el segundo trabajo, los autores emplearon polvo de Ti elemental (O=0,27 wt.%) y diferentes porcentajes (0.4-1 wt.%) nanotubos de carbono, los cuales han sido mezclados mediante molienda mecánica. Los autores obtuvieron

microestructuras más refinadas mediante el control del tamaño de grano a través de la formación in situ de partículas de TiC dispersas homogéneamente en la matriz de Ti (tamaño de grano del CP-Ti obtenido por SPS; 11,6 μm y del material compuesto por CP-Ti con 1 wt.% de nanotubos de carbono obtenido por molienda y SPS; 5 μm), así como un endurecimiento de los materiales de Ti mediante solución sólida de C, O y N a través de la adición de nanotubos de carbono, por el contrario la ductilidad se ve reducida. El empleo de la molienda mecánica produjo un aumento de los elementos intersticiales O y N en la matriz de Ti además de un pobre control en la formación in situ de TiC. En el último trabajo, estudiaron el efecto de añadir “whiskers” TiB y partículas de TiC a una aleación β (Ti-3,5Al- 5Mo-6V-3Cr-2Sn-0,5Fe) obtenida por moldeo y forja en caliente. Este estudio demostró que tanto la presencia de los whiskers de TiB como las partículas TiC localizados en las fronteras de grano y distribuidos uniformemente en la matriz de Ti ejercían un cierto reforzamiento comparado con la aleación sin refuerzo, impedían el crecimiento de los granos (tamaño de grano de la β aleación con refuerzo 30 μm y sin refuerzo 62,3 μm) y mejoraban las propiedades mecánicas como la resistencia a tracción y el módulo elástico mientras que la ductilidad se veía disminuida.

Otros trabajos que se pueden encontrar en la bibliografía utilizan partículas cerámicas para controlar el tamaño de grano de los componentes de Ti con el fin de obtener microestructuras más finas así como, mejorar las propiedades mecánicas como resistencia al desgaste. En este sentido, Y.Li *et al* [141] emplearon partículas de sílice (SiO_2 , 500 nm) y (ZrO_2 , 500nm) con porcentajes hasta 3 wt.% para reforzar componentes de Ti (polvo de 45 μm con pureza de 99,8 %), los cuales fueron mezclados en un molino planetario de bolas (2 h, 100 rpm) y preparados mediante prensado a 200 Mpa y sinterizados a 1200 °C durante 5 h los cuales están destinados a implantes. Dichos estudios revelaron que la adición de estas partículas mejoraba las propiedades mecánicas (módulo elástico, resistencia a compresión y dureza) comparado con el Ti elemental por contrapartida la ductilidad se veía reducida al igual que en los casos anteriores. Dichos materiales presentaban además una alta biocompatibilidad. Estudios más recientes de K.Kondoh *et al* [142] han revelado que la adición de un pequeño porcentaje de partículas cerámicas de óxido de titanio (TiO_2 , 1,66 μm) (hasta 1,5 wt.%) favorece el endurecimiento de los materiales de Ti (HDH, 23,7 μm y 99,5% de pureza) mediante solución sólida así como un mayor control del tamaño de grano comparado con el material de Ti sin refuerzo; 11,6 μm (0 wt% TiO_2) se reduce el tamaño de grano a 8,7 μm (1,5 wt.% TiO_2) (los polvos han sido mezclados mediante un molino de bolas convencional y consolidados por SPS). El endurecimiento ocurre por la disolución del TiO_2 en Ti y O, el cual se disuelve en la matriz de Ti favoreciendo su endurecimiento. El módulo elástico se vio incrementado con el contenido de partículas de TiO_2 pasando de 437,7 Mpa para el 0 wt.% de TiO_2 hasta 876,9 MPa para el 1,5 wt.% de TiO_2 .

Por tanto, podemos concluir de la revisión anterior que la adición de tanto partículas metálicas como cerámicas (compatibles con el Ti) al Ti y sus aleaciones inhiben el crecimiento del grano así como se obtiene un mayor refinamiento microestructural. Gracias a este refinamiento microestructural y el control del tamaño de grano se mejoran las propiedades mecánicas como son la dureza, resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión entre las más importantes.

1.4. PROCESAMIENTO COLOIDAL APLICADO A METALES

Las estrategias planteadas en el punto 2.4 para mejorar el procesamiento de componentes de Ti, presentan a su vez otros inconvenientes como son: a) mala dispersión, (b) dificultad para el prensado, c) bajas densidades en verde, entre otras. Estos problemas pueden abordarse mediante el uso de técnicas coloidales, las cuales se emplean habitualmente para el procesamiento de cerámicas. El procesamiento coloidal es un método versátil que permite obtener materiales con formas complejas, altos valores de empaquetamiento y elevada dispersión de las fases constituyentes. Este método de procesamiento permitirá el diseño de nuevos materiales capaces de hacer frente a la creciente necesidad de desarrollo tecnológico.

El procesamiento coloidal se aplica raramente en metales debido a que estos poseen alta densidad y alta reactividad superficial, pero la posibilidad de procesar partículas finas en microestructuras a medida hacen que estas técnicas sean interesantes para metales como el Ti, con baja densidad y alto punto de fusión. Así pues, mediante el uso de la coloide química se pueden fabricar suspensiones de Ti que ya de por sí son interesantes por la posibilidad de utilizar tamaños de partícula pequeños. Además, se pueden dispersar partículas de Ti y partículas de óxidos cerámicos con un alto grado de dispersión entre ambos, en lugar de utilizar los clásicos métodos convencionales de mezclados de polvos (turbula o molienda mecánica que introducen contaminación), los cuales no alcanzan un alto grado de dispersión. Por tanto, se ha considerado utilizar el procesamiento coloidal como una ruta de procesamiento para preparar la propia dispersión de partículas cerámicas y polvos de Ti de pequeño tamaño, lo que implica la preparación de suspensiones estables en el que predominen las fuerzas repulsivas entre partículas capaces de mantener la dispersión incluso durante la consolidación de las mismas.

1.4.1 Procesamiento coloidal

El término procesamiento coloidal hace referencia a un conjunto de técnicas de procesamiento que hacen uso de suspensiones, incluido su conformado. En todos los procesos coloidales de conformado se parte de una suspensión estable y homogénea, cuya preparación exige el conocimiento previo de las distintas fuerzas de interacción que se pueden originar en el seno de la misma. La medida de la estabilidad y homogeneidad de una suspensión para su posterior conformado ha sido posible gracias a la implantación de técnicas reológicas. Una suspensión no puede considerarse como un conjunto de dos partículas que interaccionan, sino la combinación de muchos cuerpos que pueden interaccionar. Esto dificulta aún más el conocimiento de la coloide química de suspensiones concentradas. Además de las posibles interacciones entre partículas, existen también interacciones partícula-disolvente y disolvente-disolvente. Estas interacciones, poco consideradas tradicionalmente han permitido en los últimos años el desarrollo de nuevos métodos de conformado basados en las interacciones de corto alcance.

1.4.2 Dispersión y estabilidad de las suspensiones

A continuación se presentan las fuerzas tanto atractivas como de repulsión que entran en juego en el procesamiento de suspensiones ya sean de partículas cerámicas o metálicas.

1.4.2.1 Fuerzas atractivas entre partículas

Los sistemas coloidales están gobernados por distintas fuerzas de interacción, las cuales se dan tanto entre las partículas como entre las partículas y el medio [143,148]. La estabilidad coloidal está gobernada por el potencial de energía total de interacción interparticular según la Ecuación 1.5.

$$V_{Total} = V_{vdW} + V_{el} + V_s + V_{es}$$

Ecuación 1.5

donde V_{vdW} es el potencial atractivo debido a las fuerzas de van der Waals entre partículas, V_{el} es el potencial de repulsión debido a interacciones electrostáticas entre superficies cargadas del mismo signo, V_s es el potencial estérico repulsivo entre partículas con aditivos adsorbidos en superficie y V_{es} es el potencial de las interacciones entre las moléculas en el medio de dispersión.

Las fuerzas de Van der Waals (V_{vdW}) son fuerzas atractivas entre partículas del tipo electrodinámicas, causadas por dipolos (inducidos instantáneos). Son fuerzas débiles que adquieren importancia a cortas distancias.

1.4.2.2 Fuerzas de repulsión entre partículas

Divididas en:

- a) Fuerzas electrostáticas
- b) Fuerzas estéricas
- c) Fuerzas electroestéricas

Las **fuerzas electrostáticas** (V_{el}), junto con las fuerzas de van der Waals, constituyen la teoría de la doble capa eléctrica o DVLO establecida por Derjaguin y Landau [144] en 1941, y Verwey y Overbeek [145] en 1948. Esta teoría establece que una sustancia se introduce en un medio polar, se carga superficialmente debido a procesos de ionización y/o adsorción de iones. Debido a que es condición necesaria que el sistema mantenga la electroneutralidad, se forma una doble capa iónica para contrarrestar la carga. La primera capa es la denominada capa rígida o capa de Stern y está formada por los contraiones adsorbidos a la superficie, desplazando los coiones. La longitud de esta capa está limitada al espesor de una monocapa por lo tanto, no siempre es suficiente para reestablecer la electroneutralidad del medio, por lo que se genera una segunda capa paralela denominada capa difusa, la cual se asemeja a una nube o atmosfera de contra- y coiones que compensan la carga del coloide. En la Fig 1.14 se muestra una representación esquemática de la doble capa eléctrica para un coloide negativamente cargado. Se puede observar cómo cambia la variación del potencial eléctrico desde la superficie de la partícula hacia el seno de la suspensión.

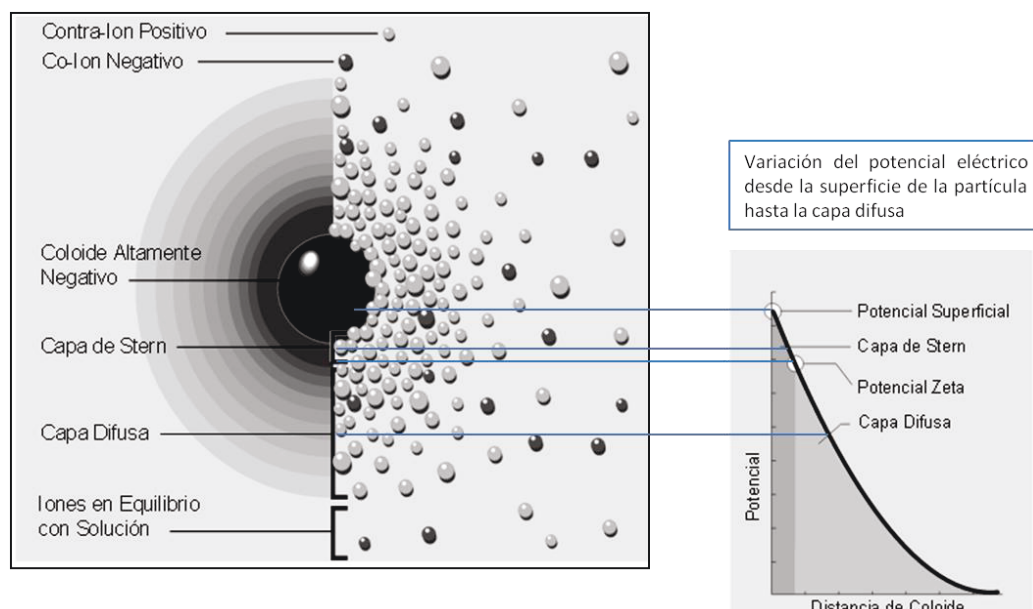


Fig 1.14 Esquema de la doble capa eléctrica

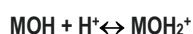
La densidad de carga superficial (Ψ_0) puede expresarse como la diferencia entre las densidades de adsorción entre especies H^+ y OH^- adsorbidos sobre la superficie (Γ_{H^+} y Γ_{OH^-} , respectivamente) según la Ecuación 1.6 [146, 147]. Donde los iones H^+ y OH^- se denominan iones determinantes de potencial.

$$\Psi_0 = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) = f(\Gamma_{MOH_2^+} - \Gamma_{MO^-})$$

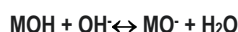
Ecuación 1.6

siendo F la constante de Faraday (96.485 C).

Por otro lado las superficies de los óxidos hidratados son anfóteras (se pueden comportar como ácidos o bases) y, por lo tanto, las expresiones relacionadas con el potencial de repulsión pueden ser modeladas a partir de las siguientes reacciones ácido-base (Ecuación 1.7 y Ecuación 1.8).



Ecuación 1.7



Ecuación 1.8

Las **fuerzas estéricas** (V_{es}) están provocadas por la adsorción de moléculas o aditivos orgánicos, sin carga, en la superficie de los coloides, las cuales impiden físicamente el contacto entre las partículas. Para que el efecto estérico sea efectivo, la capa adsorbida debe tener el suficiente espesor y densidad para superponerse a las fuerzas de van der Waals, además de que la unión con la superficie sea lo suficientemente fuerte como para soportar las colisiones entre partículas sin desorberse. Estas moléculas pueden unirse a la superficie de los coloides adoptando distintas conformaciones, dependiendo la naturaleza y estereoquímica de la cadena orgánica.

Cuando el polímero no se adsorbe en la superficie de las partículas, puede generar fuerzas de depleción. Este fenómeno suele darse cuando la concentración del polímero es alta o su peso molecular es elevado. Las cadenas del polímero se encuentran excluidas de la superficie del coloide a una distancia denominada espesor de capa de depleción, por lo que se dispone en la región inter-particular [146,148].

Por último, las **fuerzas electroestéricas (V_{es})** se dan cuando los aditivos adsorbidos en las superficies de los colides son polímeros cargados (polielectrolitos), estos proporcionan fuerzas tanto estéricas como electrostáticas de repulsión. El comportamiento fisicoquímico y adsorción de los polielectrolitos está fuertemente influenciado por el grado de desionización de la los grupos funcionales de sus cadenas. Un polielectrolito puede adquirir dos conformaciones. La *conformación estirada*: si el polímero se encuentra altamente ionizado, las cargas de sus cadenas se repelen entre sí y tienden a desplegarse proporcionando una gran repulsión electrostática y un gran espesor estérico. En el caso de aditivos con cadenas hidrófobas, y polielectrolitos en condiciones sin carga, este espesor estérico se añade al volumen de exclusión de agua, debido a que las moléculas de agua no son capaces de entrar en esta región próxima a la partícula. Por tanto, el incremento de la zona de exclusión de agua aumenta la estabilidad de los coloides frente a procesos de oxidación y formación de aglomerados. La *conformación plegada*: cuando el polielectrolito se encuentra débilmente ionizado sus cadenas sufren poca repulsión permitiendo una conformación sobre la superficie densa con un bajo espesor estérico. Controlando las condiciones de *pH* y *fuerza iónica del medio*, podemos dirigir la conformación de un mismo polímero sobre la superficie del coloide y por tanto modular la proporción entre fuerzas electrostáticas/fuerzas estéricas del sistema. La manipulación de las fuerzas electroestéricas ofrece un amplio rango de trabajo en la estabilización de suspensiones. Determinando las reacciones ácido/base que tienen lugar en la superficie del sólido (Ecuación 1.7 y Ecuación 1.8) en suspensión, y las curvas de especiación o ionización del polielectrolito, puede diseñarse la adsorción y conformación de la cadena orgánica sobre la superficie del polvo.

En un sistema puramente iónico, la estabilidad de las suspensiones es función del valor absoluto de la carga superficial de la partícula, y por tanto de la densidad y espesor de la doble capa iónica que la rodea. A mayor carga, mayor espesor de doble capa y mayor estabilidad. Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la capa de Stern. Este potencial es conocido como el **potencial zeta** [146], El potencial zeta se define como el valor del potencial eléctrico en el plano de cizalla de separación entre la capa de Stern y la capa difusa, por lo tanto es una medida indirecta de la carga de la superficie. El potencial zeta es una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides. La estabilidad de los sistemas coloidales está determinada por el balance de varios potenciales energéticos. Controlando estas fuerzas de interacción podemos preparar suspensiones dispersas, débilmente floculadas o fuertemente floculadas (Fig 1.15).

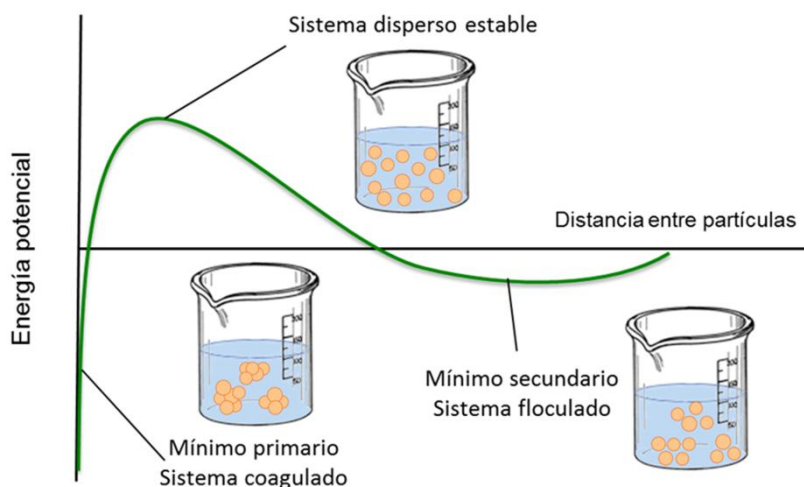


Fig 1.15. Estado de la suspensión en relación con la energía potencial.

Existen dos puntos característicos que definen el estado superficial de la partícula en el medio líquido: el *punto isoeléctrico* y el *punto de carga cero* [148]. El punto isoeléctrico (PIE) es el valor de pH para el cual el valor del potencial zeta se hace cero (Fig 1.16 (a)) y se identifica con el mínimo secundario (Fig 1.15). Cuando las cargas positivas de la superficie son iguales a las cargas negativas el sistema se encuentra en el punto de carga cero (PZC) por lo que tanto la carga neta en superficie como el potencial superficial son nulos (Fig 1.16 (b)), se identifica con el mínimo primario (Fig 1.15), esto significa que no actúa la doble capa y se produce la coagulación y por tanto con el punto de máxima inestabilidad del sistema.

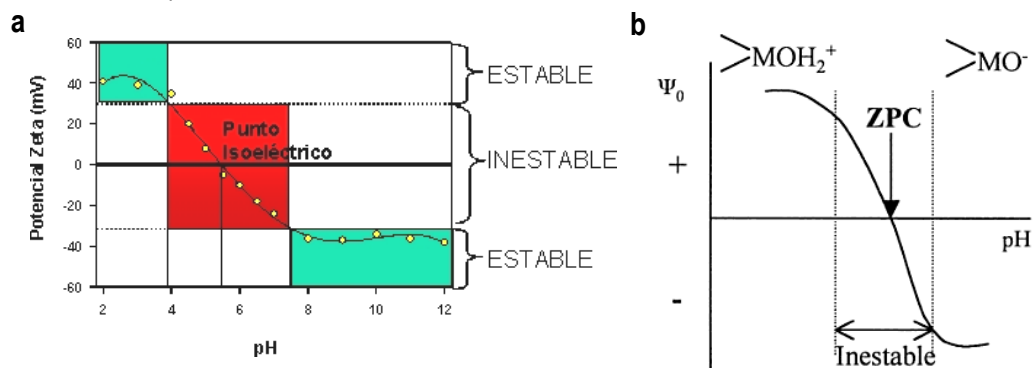


Fig 1.16. (a) Variación del potencial zeta en función del pH y (b) Variación del potencial superficial con el pH

Así, puesto que en el PZC la carga neta es nula, las partículas tienden a unirse entre sí por medio de fuerzas de van der Waals y coagulan, lo cual conduce a un aumento de la viscosidad. En general, la viscosidad de una suspensión es máxima cuando el pH es el correspondiente al PZC y mínima en valores de pH suficientemente alejados de él, es decir, a valores de potencial zeta elevados. En general, se considera que una suspensión es estable cuando el potencial zeta es del

orden de > 20 mV (en valor absoluto) [148]. No obstante, las suspensiones pueden desestabilizarse si se produce algún cambio en el medio si el único control es mediante el pH, por lo tanto se requiere el uso de polielectrolitos, los cuales proporcionan una estabilización adicional asegurando una alta estabilidad de las suspensiones. En consecuencia, una suspensión debe prepararse a valores de pH suficientemente alejados del PZC con el fin de asegurar la estabilidad de las partículas.

1.4.2.3 Mecanismo de estabilización de suspensiones

Para mejorar la estabilización de las partículas es común el uso de polímeros de distinta naturaleza a modo de dispersantes. Existen distintos mecanismos estabilizadores para las suspensiones coloidales, entre los que destacan (Fig 1.17) [149]:

- **Mecanismo electroestático:** predominan las fuerzas repulsivas electroestáticas generadas por el sistema de doble capa.
- **Mecanismo estérico:** predominan las fuerzas repulsivas generadas por los polímeros sin carga adsorbidos en superficie de la partícula.
- **Mecanismo electroestérico:** debido a la repulsión de las cargas superficiales generadas por la adsorción de polielectrolitos o polímeros capaces de ionizarse en el medio y al impedimento físico generado por los mismos.

De los mecanismos de estabilización, el electroestérico ha sido el mecanismo que tradicionalmente se ha utilizado en sistemas micrónicos y submicrónicos, al presentar los mejores resultados, combinando los efectos electroestáticos y estéricos [150,151]. Además al recubrir la superficie de las partículas evita en gran medida que se produzcan el contacto físico entre superficies, y por tanto la floculación instantánea del sistema. Por otra parte, la presencia de polímeros cargados incrementa el radio hidrodinámico de la partícula, excluyendo el agua de las zonas próximas a su superficie y evitando en cierta medida su oxidación. Por esta razón se trata de un mecanismo especialmente útil cuando se trabaja con metales como el Ti.

El mecanismo por el que los dispersantes se adsorben a la superficie de las partículas varía en función del sistema [152]. La carga superficial neta que adquiere una partícula al sumergirse en un medio polar puede determinar la adsorción de estos aditivos poliméricos, facilitándola en el caso de que el polímero y la superficie tengan signos contrarios (uniones electrostáticas o de Van de Waals) o impidiéndola en el caso de que ambos tengan cargas semejantes. Por tanto determinar las especies estables en la superficie del Ti nos permitirá abordar la modificación superficial de estos polvos mediante el estudio de su carga superficial y de la adsorción de diferentes polímeros/dispersantes, para adecuarlos a las condiciones de los procesos de fabricación de vía húmeda.

El control de las suspensiones y su comportamiento se estudia mediante la incorporación de otra ciencia la **reología**. La reología permitirá conocer mucho mejor las características de flujo de la suspensión en distintas condiciones, así como el alcance de las fuerzas de interacción entre

partículas en las propiedades de flujo y con ello se consiguen estabilizar y optimizar suspensiones, las cuales dependiendo de los requerimientos del material a obtener serán procesadas por uno u otro método de conformado [153].

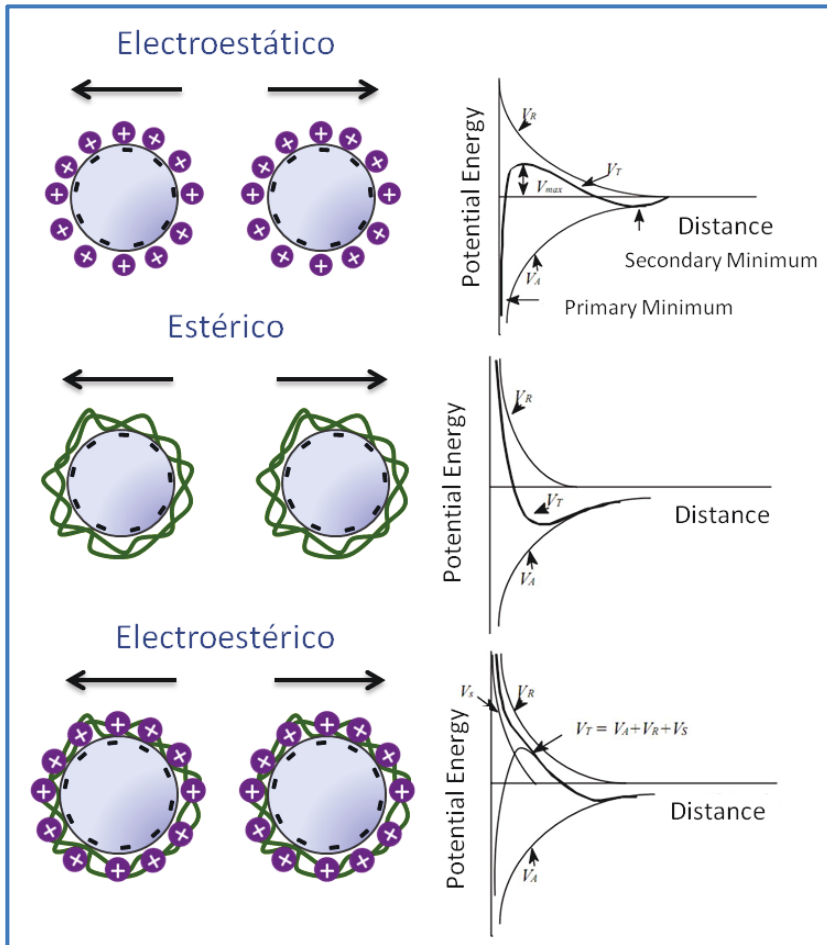


Fig 1.17 Mecanismos de estabilización de las suspensiones

1.4.3 Procesamiento de metales mediante técnicas coloidales

Hoy en día, existen escasos trabajos acerca del procesamiento coloidal **aplicado a metales**, sobre todo estudios aplicados al Ti. A continuación se van a exponer los trabajos más representativos sobre el procesamiento de metales mediante técnicas coloidales en medio acuoso.

Los primeros estudios que se llevaron a cabo sobre el tema fueron realizados por *Takeda y Minagawa* [154]. En este estudio desarrollaron una suspensión acuosa de polvo de acero inoxidable con el fin de producir componentes densos mediante la técnica de colaje ("slip casting") empleada habitualmente en el procesamiento de cerámicas. Estas suspensiones contenían un 82,7

wt.% de polvo metálico y un 0,3 wt.% de alginato de amonio utilizado como ligante. Las densidades en verde obtenidas fueron del 49 %; tras la etapa de sinterización a 1470 K se alcanzó una densidad del 98 % mostrando un valor de resistencia a tracción de 690 MPa y una elongación del 40%. Más tarde, *Gavoille et al* [10] investigaron mediante un microscopio de fuerzas atómicas con punta de nitruro de silicio las interacciones con varios metales (cobre (Cu), níquel (Ni)) en función del pH. Estos autores estudiaron las fuerzas de adhesión y las de fricción en distintos medios (agua, etanol, formamida y etilenglicol) junto con las interacciones involucradas entre el nitruro de silicio y varios metales. Por otro lado, realizaron experimentos adicionales utilizando NaCl 10^{-3} M (electrolito) a varios valores de pH con el fin de investigar el efecto de la carga superficial sobre la adhesión y la fricción. A continuación, *Zaitsev et al* [155] aplicaron las técnicas de procesamiento coloidal a polvo de níquel (Ni) con el fin de mejorar la distribución de partículas de polvo metálico en una suspensión acuosa utilizando Darvan C como dispersante para mejorar la distribución de partículas en la suspensión y mejorar con ello la resistencia de los compactos sinterizados. La consolidación de la suspensión se realizó mediante colaje en cinta y sinterizados entre 750°C y 1050 °C durante 10 min. Otros sistemas metal-agua estudiados por otros autores como *A.J.Sánchez-Herencia et al* [156] ha sido el sistema Ni-agua, en este trabajo los autores emplearon el procesamiento coloidal para procesar suspensiones acuosas de Ni con el fin de producir compactos porosos y densos, los cuales presentaban un 77 wt.% de contenidos en sólidos con 0,5 wt.% de carragenato que actuaba como agente gelificante. Los compactos fueron sinterizados a temperaturas entre 700-1400°C. Este trabajo abrió una nueva vía para procesar compactos de Ni con porosidad controlada o materiales densos mediante una ruta simple y económica. Más tarde el mismo autor [157] preparó suspensiones acuosas concentradas de polvos Ni utilizando duramax (D-3005, polímero acrílico) como dispersante a pH básico. Este sistema fue caracterizado mediante el estudio de sus propiedades electrocinéticas y reológicas. Las suspensiones homogéneas y estables fueron consolidadas mediante la técnica de “slip casting” obteniendo densidades en verde del 50 % de la teórica. La buena estabilidad y distribución homogénea de los compactos en verde permitió reducir las temperaturas de sinterización a 900 °C en atmosfera de Ar, obteniendo densidades teóricas alrededor del 97 %. *Sun et al* [158] estudiaron la estabilidad de nanopartículas de Fe en una suspensión acuosa a valores de pH comprendidos entre 5 y 10 utilizando un copolímero tribloque (tipo vinil) como dispersante. Este estudio demostró la rápida tendencia a la sedimentación (<20 s) que presentaban las partículas de Fe debido a su alta densidad (7.9 g/cm³). Recientemente, *Escribano et al* [159] establecieron las condiciones de estabilidad y dispersión para crear suspensiones acuosas de hierro (Fe), las cuales pueden ser consolidadas mediante la técnica de colaje (slip casting). Demostraron que la polietilenimina (PEI) es un óptimo dispersante para estabilizar la suspensión y acondicionar las propiedades reológicas de los polvos de Fe. A raíz de estos resultados preliminares los mismos autores en [160] consiguieron preparar suspensiones acuosas concentradas y estables de polvo (430L) Y Ti(C,N) con el objetivo de fabricar materiales con función gradiente FGM mediante consolidación de las mismas mediante “slip casting”. Para una composición de 430L/ Ti(C,N) (50/50 v/v) con un 50 vol.% de solidos totales obtuvieron una densidad en verde de 66 % y tras aplicar la etapa de sinterización (1450 °C, 60 min) obtuvieron una densidad sinterizada del 98 % con un valor de dureza Vickers de 652. Recientemente, *Vieira Jr et*

al [161] investigaron la posibilidad de obtener suspensiones acuosas, concentradas y estables de cobre (Cu). Los autores consiguieron fabricar suspensiones estables de Cu con contenidos en sólidos de 58 vol.% (92,3 wt.%) utilizando Duramax (D-3005) como estabilizador. Las suspensiones fueron consolidadas mediante "slip casting" obteniendo densidades en verde de 61 % respecto de la teórica (TD). Los compactos en verde fueron sinterizados a 900 °C durante 1 hora en flujo de Ar alcanzando una densidad del compacto sinterizado de 91,5% TD.

Actualmente, centrándonos en **trabajos aplicados al Ti**, la mayoría de los trabajos están focalizados en fabricar componentes de Ti porosos. *Rak et Walter* [162] obtuvieron laminas porosas de Ti con un espesor de 370 µm mediante colaje en cinta de suspensiones de polvo de Ti-HDH (25-100 µm). Gracias a la óptima homogeneización de las suspensiones se consiguió reducir la temperatura de sinterización a 1000 °C. *Chino et al* [163] fabricaron suspensiones acuosas de Ti (<45 µm), las cuales fueron consolidadas mediante la técnica de "freeze casting" y sinterizadas a 1423 K durante 5 horas. Bajo estas condiciones se obtuvieron espumas de Ti con un rango de porosidad del orden de 57-67%. Por otro lado, *Erk et al* [164] demostraron la viabilidad de procesar componentes de Ti porosos con formas complejas mediante la técnica de gel casting. Mediante esta técnica crearon estructuras con porosidad controlada hasta 44 % con bajos niveles de contaminación de elementos intersticiales. *Neirinck et al* [165] estudiaron la formación de emulsiones estables para crear materiales de Ti con porosidad controlada mediante deposición electroforética (EPD) en aleaciones de Ti (Ti6Al4V) como material de sustrato. Estos *mismos autores* [166] prepararon suspensiones estables y homogéneas de Ti-HDH, las cuales fueron consolidadas mediante "slip casting". Los compactos en verde obtenidos fueron sinterizados a 950 °C durante 2 horas, obteniendo un máximo valor de límite elástico de 152 ± 0.2 con una porosidad de 58,8%. Más recientemente, *Xu et al* [167] estudiaron el efecto de algunos dispersantes durante la fabricación de suspensiones acuosas de Ti, las cuales fueron consolidadas mediante "slip casting", utilizando polvo de Ti-HDH con (<Ti 45 µm). Basados en estos estudios los mismos autores *Xu et al* [168] obtuvieron suspensiones acuosas concentradas de Ti con contenido en sólidos hasta el 47 wt. % de polvo de Ti-HDH con un tamaño medio de partícula de 14 µm, las cuales fueron consolidadas también por "slip casting". Tras el proceso de colada se obtuvieron compactos en verde, los cuales fueron sinterizados a 1200 °C durante 30 min para obtener componentes de Ti sinterizados con densidades hasta el 83 wt.%, con una porosidad de $9,9 \pm 0,4$ y un contenido en oxígeno de 0,47 %.

Como se ha demostrado en revisión anterior muy pocos son los metales estudiados por técnicas coloidales (Cu, Fe, Ni y Ti). Generalmente, la mayoría de los trabajos de procesamiento coloidal aplicado a metales se dedican a estudiar el comportamiento superficial de los polvos metálicos en suspensión. La consolidación de las suspensiones generalmente se lleva a cabo mediante colaje ("slip casting") o colaje en cinta ("tape casting") lo que permite obtener materiales porosos. En el caso particular del Ti, los trabajos están enfocados a estudiar su comportamiento superficial en medio acuoso. Al igual que el resto de metales anteriores las suspensiones de Ti se han consolidado por técnicas de conformado cerámicas como "slip casting" y "tape casting" obteniendo

materiales con porosidad controlada como por ejemplo, espumas o scaffolds de Ti para aplicaciones estructurales o aplicaciones biológicas, respectivamente.

Una vía de consolidación de suspensiones interesante diferente a los métodos aplicados en cerámicas (“slip casting”, “tape casting”,...) es la posibilidad de obtener gránulos esféricos procesables por técnicas PM. La técnica de “**Spray-Dry**” permite atomizar suspensiones metálicas o cerámicas acuosas y estables con el fin de obtener gránulos esféricos de tamaños comprendidos entre 50 a 300 μm que pueden ser procesados por una ruta PM convencional PS [169,170,171,172]. La atomización de suspensiones por “Spray-Dry” es un método rápido que permite transformar polvo de pequeño tamaño de partícula en gránulos que presentan elevada fluidez. Para ello se requiere de una suspensión estable y homogénea de polvo metálico o cerámico en un medio líquido, normalmente agua, la cual es atomizada a través de una boquilla y secada mediante una corriente de aire caliente, generando los gránulos. Los gránulos pasan a la cámara de secado, la cual está conectada con un ciclón que separa la fracción fina de los gránulos generados.

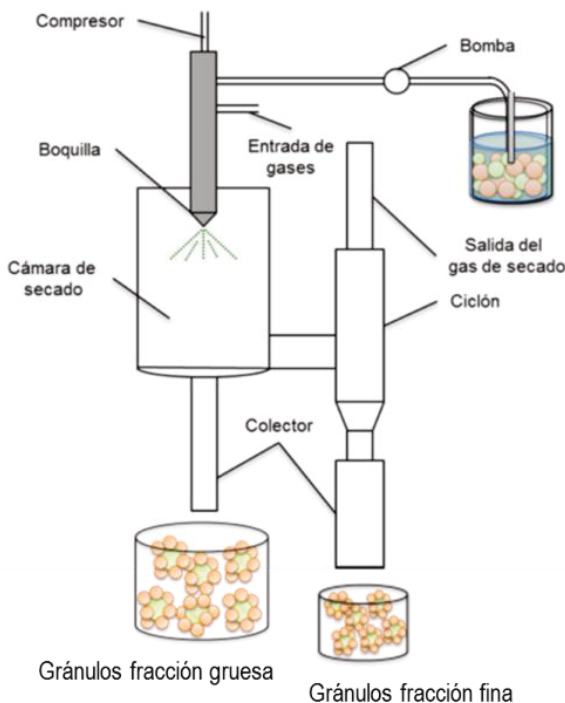


Fig 1.18. Esquema de un atomizador Spray Dry.

Por tanto, la combinación de técnicas coloidales, las cuales confieren una adecuada dispersión de los polvos de Ti junto a las técnicas de PM de bajo coste PS proporciona una vía más sencilla y de menor coste para preparar componentes de Ti que las hasta ahora utilizadas.

1.5. REFERENCIAS

- 1 F.H.Froes. "Titanium powder metallurgy: A review-Part I. Advanced materials & processes. Vol. 170 (9), p. 16-22, 2012.
- 2 P.G.Esteban, L.Bolzoni, E.M. Ruiz-Navas and E. Gordo. "Introducción al procesamiento pulvimetalurgico del titanio". Revista de metalurgia. Vol. 47, p. 169-187, 2010.
- 3 D.M.Bowden,W.H.Peter. "Near-net shape fabrication using low cost titanium alloy powders, final technical report, DE-EE0003480, 2012.
- 4 F.H.Froes. "Powder metallurgy of titanium alloys". Advances in powder metallurgy properties, processing and applications. Volume Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering. p. 202-240, 2013.
- 5 M.J.Donachie. "Titanium. A technical guide", USA: ASM International, 1988.
- 6 B.E.Hurless and F.H.Froes. "Lowering the cost of Ti". The Amptiac quarterly.Vol.6 (2), p. 1-23, 2010.
- 7 I.J.Polmear, Light Alloys. Metallurgy of the light metals: Edward Arnold, 1989.
- 8 J.F.Shackelford. "Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros". Pearson educación, S.A., p. 401-406, 2010.
- 9 M.Geetha, A.K.Singh, R.Asokamani and A.K.Gogia. "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants-A review". Progress in materials science. Vol. 54, p. 397-425, 2009.
- 10 G.Lütjering and J.C.Williams. Titanium. Engineering Materials and processes, 2nd edition, Springer -Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- 11 R.Boyer, G. Welsch, E. W. Collings, Materials Properties Handbook: Titanium Alloys: ASM-International, 1998.
- 12 D.Barnerjee and J.C.Williams. "Perspectives on Titanium Science and Technology". Acta Materialia. Vol. 61, p. 844-879, 2013.
- 13 R.I.Jaffee. "The physical metallurgy of titanium alloys". Progress in metal Physics. Vol.7, p. 65-163, 1958
- 14 H.Sibum, V.Gúther, O.Roidl, F.Habashi, and H.-U. Wolf. "Titanium, titanium alloys, and titanium compounds". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-CHV, 2002.
- 15 V.A.Joshi. "Titanium Alloys: an atlas of structures and fracture features". Boca Raton FL (US): CRC Press, Taylor & Francis, 2006.
- 16 V.A.Joshi, Titanium Alloys: an atlas of structures and fracture features, Boca Raton FL (US): CRC Press, Taylor & Francis, 2006.

- 17 C.G.McCracken, C.Motchenbacher and D.P.Barbis. "Review of Titanium powder-production methods". International journal of powder metallurgy. Vol. 46 (5), p. 19-26, 2010.
- 18 J.W.Kroll. "How commercial titanium and zirconium were born". Journal of the franklin institute. Vol. 260 (3), p. 179-183, 1998,
- 19 C.G.McCracken. "Production of fine titanium powders via the hydride-dehydride (HDH) process". Powder injection moulding international. Vol. 2 (2), p. 55-57, 2008.
- 20 G.Z.Chen, D.J.Fray and T.W.Farthing. "Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride". Nature. Vol. 407, p. 361-364, 2000.
- 21 G.Z.Chen, D.J.Fray and T.W.Farthing. "Metalysis leads charge for change in titanium production". Metal powder report. Vol. 64, p. 6-11, 2009.
- 22 M.Bertolini, L.Shaw, K.Rao and L.England. "The FFC Cambridge process for production of low cost titanium and titanium powders". Proceedings of titanium, International titanium association, Broomfield, 2009, on CD.
- 23 P.R.Roberts, J.J.Airey and J.E.Blout. "Method and apparatus for producing fine metal powder", U.S. Patent No. 4.824.478, april 25, 1989.
- 24 E.Biril, L.P.Lefebvre and Y.Thomas. "Interstitial elements in titanium powder metallurgy: Sources and control". Powder Metallurgy. Vol. 54, p. 183-187, 2011.
- 25 M.Qian. Cold compactation and sintering of titanium and its alloys for near-net-shape or perform fabrication. International Journal powder Metallurgy. Vol. 46, pp. 29-44, 2010.
- 26 H.Pang Ng, C.Haase, R.Lapovok and Y.Estrin. "Improving sinterability of Ti-6Al-4V from blended elemental powders through equal channel angular pressing". Materials Science & Engineering: A. Vol. 565, p. 396-404, 2013.
- 27 M.A.Iman and F.H.Froes. "TMS 2010 Symposium: cost-affordable titanium III". JOM. Vol. 62, p. 15-16, 2010.
- 28 W.Schatt and K.P.Wieters. "Powder metallurgy. Processing and materials." Shrewsbury, UK, EPMA- European powder metallurgy association, p. 1-476, 1997.
- 29 G.Friedman. "Titanium powder metallurgy". International journal of powder metallurgy. Vol. 6, p. 43-55, 1970.
- 30 F.H.Froes and J.E.Smugeresky. "Powder metallurgy of titanium alloys". The metallurgical society of AIME, New York, p. 1-314, 1980.
- 31 F.H.Froes and D.Eylon. "Powder metallurgy of Ti alloys.- A review". Powder metallurgy international. Vol. 17, p. 235-238, 1985.
- 32 G.Welsch, et al. "Characterisation of fracture surface, pores and inclusions in sintered Ti-6Al-4V". Powder metallurgy international. Vol 14, p.190-194, 1984.

- 33 J.E.Smugeresky and D.B. Dawson." New titanium alloys for blended elemental powder processing". Powder technology. Vol. 30, p. 87-94, 1981.
- 34 T.Fujita, A.Ogawa, C.Ouchi and H.Tajima."Microstructure and properties of titanium alloy produced un the newly developed blended elemental powder metallurgy process". Materials science and engineering: A. Vol. 213, p. 148-153, 1996.
- 35 O.M.Ivasishin et al. "High Integrity, Low Cost Titanium Powder Metallurgy Components", High-performance Metallic Materials for Cost Sensitive Applications, Proceedings, p. 117-128, 2002.
- 36 O.M.Ivasishin, D.G.Savvakin, F.Froes, V.C.Mokson and K.A.Bondareva." Synthesis of alloy Ti6Al-4V with low residual porosity by a powder metallurgy method". Powder metallurgy and metal ceramics. Vol. 41, p. 382-390, 2002.
- 37 O.M.Ivasishin and F.G.Savvakin. "The impact of diffusion on synthesis of high-strenght titanium alloys from elemental powder mixes". Key engineering materials. Vol. 436, p. 113-121, 2010.
- 38 Y.Yamamoto, J.O.Kiggans, M.B.Clarck, S.D, and W.H. Peter. "Consolidation process in near net shape manufacturing of Armstrong CP-Ti/Ti-6Al-4V powders". Key engineering. Vol. 436, p. 103-111, 2010.
- 39 W.Chen, Y.Yamamoto, W.H.Peter, S.B.Gorti, A.S.Sabau, M.B.Clark, S.D.Nunn, J.O.Kiggans, C.A.Blue, J.C.Williams, A.K.Fuller and K.Akhtar. "Cold compaction study of Armstrong process Ti-6Al-4V powders". Powder technology. Vol. 214, p. 194-199, 2011.
- 40 L.Bolzoni, P.G.Esteban, E.M.Ruiz-Navas and E.Gordo. "Mechanical behaviour of pressed and sintered titanium alloys obtained from prealloyed and blended elemental powder". Journal of the mechanical behaviour of biomedical materials. Vol. 12, p. 29-38, 2012.
- 41 L.Bolzoni, E.M. Ruiz and E.Gordo. "Powder metallurgy CP-Ti performances: Hydride-dehydride vs.sponge". Materials and design. Vol. 60, p. 226-232, 2014.
- 42 J.Lou, B.Gabbitas and D.Zhang."Effects of lubrication on the powder metallurgy processing of titanium". Key engineering. Vol. 520, p. 133-138, 2012.
- 43 J.Lou, B.Gabbitas and D.Zhang. "The effects of lubrication on the density gradient of titanium powder compacts". Key engineering materials. Vol. 551, p.86-91, 2013.
- 44 J. Lou, B. Gabbitas and D.Zhang. "Improving the uniformity in mechanical properties of a sintered Ti compact using a trace amount of internal lubricant2. Journal of materials processing technology. Vol. 214, p. 1798-1805, 2014.
- 45 V.V.Stolyarov, L.Zeipper, B.Mingler and M.Zehetbauer. "Influence of post-deformation on CP-Ti processed by equal channel angular pressing". Materials Science and Engineering: A. Vol. 476, p. 98–105, 2008.

- 46 D.Eylon, F.H.Sam Froes and R.W.Gardiner. "Developments in titanium alloy casting technology". *Journal of metals*. Vol. 35, p. 35-47, 1983.
- 47 C.H.Smith and N.J.Grant." Consolidation of a solidified titanium alloys by hot isostatic pressing". *Materials science and engineering*. Vol. 89, p. 103-117, 1987.
- 48 Y.Kim, E.P.Kim, Y.B.Song, S.H.Lee and Y.S.Kwon. "Microstructure and mechanical properties of hot isostatically pressed Ti-6Al-4V alloy". *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 603, p. 207-212, 2014.
- 49 L.Xu, R.Guo, C.Bai, J.Lei and R.Yang. "Effect of Hot Isostatic Pressing conditions and cooling rate on microstructure and properties of Ti-6Al-4V alloy from atomized powder". *Journal of material science and technology*. 2014 (in press).
- 50 T.Ebel. "Handbook of metal injection molding". A volume in Woodhead publishing series in metals and Surface Engineering. *Metal injection molding (MIM) of titanium and titanium alloys*, p. 415-445, 2012.
- 51 G.Chen, P.Cao, G.Wen, N.Edmonds and Y. Li. "Using an agar-based binder to produce porous NiTi alloys by metal injection Moulding". *Intermetallics*. Vol. 37, p. 92-99, 2013.
- 52 L.J.Chem., T.Li, Y.M.Li, H.He and Y.H.Hu. "Porous titanium implants fabricated by metal injection molding". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. Vol. 19, p. 1174-1179, 2009.
- 53 A.T.Sidambe. "Metal injection moulding of CP-Ti components for biomedical applications". *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 212, p. 1591-1597, 2012.
- 54 D.Zhao, T.Ebel, F. and R.Willumeit. "MIM fabrication and mechanical properties of pure titanium and Ti-Nb alloys as implant material". *Proceedings of the international euro powder metallurgy congress and exhibition, Euro PM 2012*. Vol. 3, 2012.
- 55 W.Limberg, T.Ebel, F.Pyczak, M.Oehring, and F.P.Schimansky. "Influence of the sintering atmosphere on the tensile properties of MIM-processed Ti-45Al-5Nb-0.2B-0.2C". *Materials science and engineering A*. Vol. 552, p. 323-329, 2012.
- 56 R.German. "Progress in Titanium Metal Powder Injection Molding". *Materials*. Vol. 6, p. 3641-3662, 2013.
- 57 M.Eriksson, Z.Shen and M.Nygren. "Fast densification and deformation of titanium powders". *Powder metallurgy*. Vol. 48 (3), p. 231-236, 2005.
- 58 M.Zadra, F.Casari, L.Girardini and A.Molinari. "Microstructure and mechanical properties of CP-Ti produced by spark plasma sintering". *Powder metallurgy*. Vol. 51 (1), p. 59-65, 2008.
- 59 M.Zadra. "Mechanical alloying of titanium". *Materials science & engineering A*. Vol. 583, p. 105-113, 2013.

- 60 O.Ertorer. "Nanostructured Ti consolidated via spark plasma sintering". Metallurgical and materials transactions A. Vol. 42, p. 964-973, 2011.
- 61 O.Ertorer, T.D.Topping, Y.Li, Y.Zhao, W.Moss, and E.J.Lavernia. "Strategies for improving ductility of cryomilled nanostructured titanium". Materials science forum. Vol. 633-634, p. 459-469, 2010.
- 62 H.Izui and G.Kikuchi. "Sintering performance and mechanical properties of Ti compacts prepared by spark plasma sintering". Materials science forum. Vol. 706-709, p. 217-221, 2012.
- 63 Y.F.Yang, H.Imai, K.Kondoh and M.Qian. "Comparison of spark plasma sintering of elemental and master alloy powder mixes and prealloyed Ti-6Al-4V powder". International journal of powder metallurgy. Vol. 50 (1), p. 41-47, 2014.
- 64 M.Tokita. "Development of large-size ceramic/metal bulk FGM fabricated by spark plasma sintering". Materials science forum. Vol. 308-311, p. 83-88, 1999.
- 65 S Diouf and A.Molinari. "Densification mechanisms in spark plasma sintering: effect of particle size and pressure". Powder technology. Vol.221, p.220-227, 2012.
- 66 H.Tsukamoto, T.Kunimine, M.Yamada, H.Sato, and Y.Watanabe. "Microstructure and mechanical properties of Ti-ZrO₂ composites fabricated by spark plasma sintering". Key engineering materials. Vol. 520, p.269-275, 2012.
- 67 M.Eriksson, D.Salamon, M.Nygren and Z.Shen. "Spark plasma sintering and deformation of Ti-TiB₂ composites". Materials science and engineering A. Vol. 475, p.101-104, 2008.
- 68 S.Wei, Z.H.Zhang, F.C.Wang, X.B.Shen, H.N. Cai, S.K.Lee and L.Wang. "Effect of Ti content and sintering temperature on the microstructures and mechanical properties of TiB reinforced titanium composites synthesized by SPS process". Materials science & engineering A. Vol. 560, p. 249-255, 2013.
- 69 ASTM F2792-10 "Standard terminology for additive manufacturing technologies", www.astm.org: ASTM International.
- 70 R.Banerjee, D.Bhattacharyya, P.C.Collins, G.B.Viswanathan and H.L.Fraser. "Precipitation of grain boundary a in a laser deposited compositionally graded Ti-8Al-xV alloy—an orientation microscopy study". Acta materialia. Vol. 52, p. 377-385, 2004.
- 71 D.Liu, S.Q.Zhang, A.Li and H.M.Wang. "Microstructure and tensile properties of laser melting deposited TiC/TA15 titanium matrix composites". Journal alloys and compounds. Vol 485 (1-2), p. 156-162, 2013.
- 72 Z.Zhang, D.Jones, S.Yue, P.D.Lee, J.R.Jones, C.J.Sutcliffe and E.Jones. "Hierarchical tailoring of strut architecture to control permeability of additive manufactured titanium implants". Materials science and engineering C. Vol. 33, p.4055-4062, 2013

- 73 P.A.Kobryn and S.L.Semiatin. "The laser additive manufacture of Ti-6Al-4V". Journal of the minerals, metals & materials society. Vol. 53 (9), p 40-42, 2001.
- 74 B.Baufeld, O.Van der Biest, R.Gault. "Additive manufacturing of Ti-6Al-4V components by shaped metal deposition: Microstructure and mechanical properties" Materials and Design. Vol. 31, p.106-S111, 2011.
- 75 B.Vrancken, L.Thijs, J.P.Kruth and J. V.Humbeeck. "Heat treatment of Ti6Al4V produced by Selective Laser Melting: Microstructure and mechanical properties". Journal of alloys and compounds. Vol. 541, p 177-185, 2012.
- 76 Y.Zhu, J.Li, X. Tian, H.Wang, D.Liu. "Microstructure and mechanical properties of hybrid fabricated Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si titanium alloy by laser additive manufacturing". Materials Science & Engineering A. Vol.607, p. 427-434, 2014.
- 77 G.Levy. "The role and future of the laser technology in the additive manufacturing environment". Physics Procedia. Vol. 5, p. 65-80, 2010.
- 78 J.P.Kruth, G.Levy, F.Klocke y T.Childs, "Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing". CIRP Annals - Manufacturing Technology, vol. 56, pp. 730-759, 2007.
- 79 T.Wohlers. Wohlers Report 2012 Additive Manufacturing and 3D Printing State of the Industry, Fort Collins, Colorado: Wohlers Associates, 2012.
- 80 H.Miura, H.Kang and Y.Itoh. "High performance titanium alloys compacts by advanced powder processing techniques". Key engineering materials. Vol. 520, p. 30-40, 2012.
- 81 Y.J.Liang, X.J.Tian, Y.Y.Zhu, J.Li and H.M.Wang. "Compositional variation and microstructural evolution in laser additive manufactured Ti/Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V graded structural material". Materials Science & Engineering: A. Vol. 599, p. 242-246, 2014.
- 82 F.J.Martínez-Vázquez, F.H.Perera, P.Miranda, A.Pajares, and F.Guiberteau. "Improving the compressive strength of bioceramic robocast scaffolds by polymer infiltration". Acta Biomaterialia. Vol. 6, p. 4361-4368, 2010.
- 83 J.Cesarano, J.R.Segalman, and P.Calvert. "Robocasting provides moldless fabrication from slurry deposition". Ceramic industrial. Vol.148, p.94-102, 1998.
- 84 J.Cesarano, P.Calvert. Free forming objects with low-binder slurry. US Patent 6027326 2000.
- 85 J.E.Smay, J.Cesarano, and J.A.Lewis. "Colloidal inks for directed assembly of 3-D periodic structures". Langmuir. Vol 18, p. 5429-5437, 2002.
- 86 P.Miranda, A.Pajares, F.Guiberteau. "Finite element modeling as a tool for predicting the fracture behavior of robocast scaffolds". Acta Biomaterialia. Vol. 4, p. 1715-1724, 2008.

- 87 D.Handtrack, F. Despang, C.Sauer, B.Kieback, N. Reinfried and Y.Grin. "Fabrication of ultra-fine grained and dispersion-strenghthened titanium materials by spark plasma sintering". Materials science and engineering A. Vol. 437, p. 423-429, 2006.
- 88 B.Sun, S.Li, H.Imai, T.Mimoto, J.Umeda and K.Kondoh. "Fabrication of high-strength Ti materials by in-process solid solution strengthening of oxygen via P/M methods". Materials science and engineering A. Vol. 563, p. 95-100, 2013.
- 89 S.Ranganath. "Review on particulate-reinforced titanium matrix composites. Journal of materials science. Vol. 32, p. 1-16, 1997.
- 90 T.Nishizawa, I.Ohnuma and K. Ishida. Mater. Trans. JIM. Vol. 38, p. 950, 1997.
- 91 C.Zener, quoted by C. S. Smith. Trans. AIME. Vol. 175, p. 15, 1984.
- 92 P.A.Manohar, M.Ferry and TChandra. "Five decades of the Zener equation". Isij international. Vol. 38 (9), p. 913-9249, 1998.
- 93 J.M.Torralba, L.F.Pacheco, N.G.Rodriguez and M.Campos. "Development of high performance powder metallurgy steels by high energy milling". Advanced powder technology. Vol.24, p. 813-817,2013.
- 94 P.Bate. "The effect of deformation on grain growth in Zener pinned systems". Acta materialia. Vol.49, p. 1453-1461, 2001.
- 95 G.Gottstein, and L.S.Shvindlerman. "On the retardation of grain boundary motion by small particles". Scripta Materialia. Vol. 63, p.1089-1091, 2010.
- 96 D.A.Molodov, U.Czubayko, G. Gottstein and L.S. Shvindlerman. "On the effect of purity and orientation on grain boundary motion". Acta Materialia. Vol. 46 (2), p. 553-564, 1998.
- 97 S.W.Xin, Y.Q.Zhao, Y.F.Lu, Q.Li, and H.Y.Yang. "Role of grain boundaries in the high-temperature performance of a highly stabilized beta titanium alloy II: Creep behavior". Materials Science & Engineering A. Vol. 559, p. 7-13, 2013.
- 98 G.Gottstein and L.S.Shvindlerman. "Grain boundary motion (chapter 3), in grain boundary migration in metals". Thermodynamics, Kinetics, applications. 2nd edition, CRC press. Taylor & Francis group: Boca Ratón. p. 135-327, 2010.
- 99 H.Gleiter and B.Chalmers. "Grain boundary migration". In progress materials science. Vol. 16, p. 4765-4775, 1973.
- 100 T.R.Bieler, P.Eisenlohr, C.Zhang, H.J.Phukan, and M.A.Crimp. "Grain boundaries and interfaces in slip transfer". Current opinion in solid state and materials science. In press, 2014.
- 101 G.Gottstein, D.A.Molodov and L.S.Shvindlerman." Grain boundary migration in metals: Recent developments. Interface science. Vol. 46 (1-2), p. 7-22, 1998.
- 102 J.W.Lu, Y.Q.Zhao, P.Ge, and H.Z.Niu. "Microstructure and beta grain growth behavior of Ti-Mo alloys solution treated". Materials characterization. Vol 84, p. 105-111, 2013.

- 103 K.Lucke and K.Detert. "A quantitative theory of grain-boundary motion and recrystallization in metals in the presence of impurities. *Acta metallurgica*. Vol. 5 (11), p. 628-637, 1957.
- 104 M.I.Mendelev and D.J.Srolovitz. "Impurity effects on grain boundary migration". *Modelling and simulation in materials science and engineering*. Vol. 10 (6), p. R79-R109, 2002.
- 105 M.Hillert. "Solute drag in grain boundary migration and phase transformations. *Acta materialia*. Vol. 52 (18), p. 5289-5293, 2004.
- 106 Y.J.M.Brechet and G.R.Purdy. "Solute drag in ternary solid solutions". *Acta materialia*. Vol. 51 (18), p. 5289-5293, 2004.
- 107 C.R.Hutchinson and Y.Brechet. "Solute drag: A review of the force and dissipation approaches to the effect of solute on grain and interphase boundary motion. *Thermodynamics, microstructures and plasticity*, ed. A. Finel, D. Maziere, and M. Veron. Vol. 108, p. 155-164, 2003.
- 108 J.Umeda, M.Kawakami, K.Kondoh and H.Imai. "Microstructural properties of titanium reinforced magnesium composite materials". *Materials chemistry and physics*. Vol. 123, p. 649-657, 2010.
- 109 S.F.Hassan, and M.Gupta. "Development of high performance magnesium nanocomposites using nano- Al_2O_3 as reinforcement. *Materials science and engineering: A*. Vol. 392, p. 163-168, 2005.
- 110 L.E.G.Cambronero, E.Sánchez, J.M.Ruiz-Roman, and J.M.Ruiz-Prieto. "Mechanical characterisation of AA7015 aluminium alloy reinforced with ceramics". *Journal of materials processing technology*. Vol. 143-144, p. 378-383, 2003.
- 111 X.Kai Z.Li, G.Fan, Q.Guo, Z.Tan, W.Zhang, Y.Su, W.Lu, W.J.Moon and D. Zhanga. "Strong and ductile particulate reinforced ultrafine-grained metallic composites fabricated by flake powder metallurgy". *Scripta materialia*. Vol. 68, p. 555-558, 2013.
- 112 J.T.Tsai, C.Y.Han, C.Liang, and S.T.Lin. "Microstructure and properties of Ti-8Mo-12Fe and Ti-8Mo- 8Cu alloys with Cr3C2 additives produced in the powder metallurgy processes". *Procedia engineering*. Vol. 36, p. 368-373, 2012.
- 113 C.Y.Tang, C.T.Wong, L.N.Zhang, M.T.Choy, T.W.Chow, K.C.Chan, T.M.Yue, and Q. Chen. "In situ formation of Ti alloy/TiC porous composites by rapid microwave sintering of $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}/\text{MWCNTs}$ powder". *Journal of alloys and compounds*. Vol. 557, p. 67-72, 2013.
- 114 M.J.Birmingham, S.D.McDonald, M.S.Dargusch and D.H.St John." The mechanism of grain refinement of titanium by silicon". *Scripta Materialia*. Vol. 58, p. 1050-1053, 2008.
- 115 J.Umeda, M.Kawakami, K.Kondoh, E.S.Ayman and H.Imai. "Microstructural and mechanical properties of titanium particulate reinforced magnesium composite materials". *Materials chemistry and physics*. Vol. 123, p. 649-657, 2010.

- 116 Z.X.Du, S.L.Xiao, P.X.Wang, L.J.Xu, Y.Y.Chen and H.K.S.Rahoma. "Effects of trace TiB and TiC on microstructure and tensile properties of β titanium alloy". Materials science and engineering: A. Vol. 596, pp. 71-79, 2014.
- 117 L.Geng, D.R.Ni, J.Zhang and Z.Z.Zheng. "Hybrid effect of TiBw and Ti Cp on tensile properties of *in situ* titanium matrix composites". Journal alloys and compounds. Vol. 463, p. 488-492, 2008.
- 118 M.J.Bermingham, S.D.McDonald, Nogita, D.H.St.John and M.S.Darguscha. "Effects of boron on microstructure in cast titanium alloys". Scripta Materialia. Vol. 59, p. 538-541, 2008.
- 119 D.R. Ni, L. Geng, J. Zhang and Z.Z. Zheng. "Effect of B₄C particle size on microstructure of in situ titanium matrix composites prepared by reactive processing of Ti-B₄C system". Scripta materialia. Vol. 55, p. 429-432, 2006.
- 120 S.Li, B.Sun, H.Imai and K.Kondoh. "Powder metallurgy Ti-TiC metal matrix composites prepared by in situ reactive processing of Ti-VGCFs system". Carbon. Vol. 61, p. 216-228, 2013.
- 121 A.Ota, M.Yamazaki and H.Izui. "Effects of raw powder morphology and size on tensile properties of SPS-consolidated TiB/Ti composites". Key engineering materials. Vol. 520, p. 276-280, 2010.
- 122 C.Y.Yong, S.Y.Feng, K.F.Tao, L.Z.Guang and L.J.Wen." Effects of yttrium on microstructures and properties of Ti-171-27Nb alloy". Transactions nonferrous metals Society China. Vol. 16, p. 316-320, 2006.
- 123 B.Sun, S.Li, H.Imai, T.Mimoto, J.Umeda and K.kondoh. "Fabrication of high-strength Ti materials by in-process solid solution strengthening of oxygen via P/M methods". Materials science and engineering: A. Vol. 563, p. 95-100, 2013.
- 124 O.Yamamoto, K.Alvarez, T.Kikuchi and M.Fukuda. "Fabrication and characterization of oxygen-diffused titanium for biomedical applications". Acta biomaterialia. Vol. 5, p. 3605-3615, 2009.
- 125 Y.F.Yang, S.D.Luo, G.B.Schaeffer and M.Qian. "Impurity scavenging, microstructural refinement and mechanical properties of powder metallurgy titanium and titanium alloys by a small addition of cerium silicide". Materials science and engineering: A. Vol. 573, p. 156-174, 2013.
- 126 D.G.Konitzer, B.C.Muddle and H.L.Fraser. "Formation and thermal stability of an oxide dispersion in a rapidly solidified TiEr alloy". Scripta metallurgica. Vol. 17, p. 963, 1983.
- 127 S.Naka, M.Marty and H.Octor. "Oxide-dispersed titanium alloys Ti-Y prepared with the rotating electrode process". Journal material science. Vol. 22, p. 887- 895, 1987.

- 128 Y.Liu, Y.Liu, B.Wang and H.Tang. "Rare earth element: it is necessity for PM Ti alloy?". *Key engineering materials*. Vol. 520, p. 41-48, 2012.
- 129 Y.F.Yang, S.D.Luo, G.B.Schaffer and M.Qian. "Impurity scavenging, microstructural refinement and mechanical properties of powder metallurgy titanium and titanium alloys by a small addition of cerium silicide". *Source of the Document Materials Science and Engineering: A*. Vol. 573, pp. 166-174, 2013.
- 130 Y.Liu, L.F.Chen, H.P.Tang, C.T.Liu and B.Y.Huang. "Design of powder metallurgy titanium alloys and composites". *Materials science and engineering A*. Vol. 418, p. 25-35, 2006.
- 131 W.F.We, Y.Liu, H.P.Tang, and B.Y.Huang. "Effect of Fe addition on sintering behaviour of titanium powder". *Powder metallurgy*. Vol. 46, p. 246-250, 2003.
- 132 Y.Liu, W.F.We, K.C.Zhou, L.F.Chen, and H.P.Tang. "Microstructures and mechanical behavior of PM Ti-Mo alloy". *Journal of central south university of technology*. Vol. 10 (2), p. 81-86, 2003.
- 133 L.Geng, D.R.Ni, J.Zhang and Z.Z.Zheng. "Hybrid effect of TiBw and Ti Cp on tensile properties of in situ titanium matrix composites". *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 463, p. 488-492, 2008.
- 134 D.R.Ni, L.Geng, J.Zhang and Z.Z.Zheng. "Effect of B4C particle size on microstructure of in situ titanium matrix composites prepared by reactive processing of Ti-B4C system". *Scripta Materialia*. Vol. 55, 429-432, 2006.
- 135 L.J.Huang, L.Genga, and H.X.Peng. "In situ (TiBw + TiCp)/Ti6Al4V composites with a network reinforcement distribution". *Materials Science and Engineering: A*. Vol. 527, p. 6723-6727, 2010.
- 136 C.J.Zhang, F.T.Kong, S.L.Xiao, E.T.Zhao, L.J.Xu and Y.Y.Chen. "Evolution of microstructure and tensile properties of in situ titanium matrix composites with volume fraction of (TiB + TiC) reinforcements". *Materials Science and Engineering: A*. Vol. 548, p. 152-160, 2012.
- 137 K.Kondoh, T.Threrujirapong, S.Bin, H.Imai, I.Shufeng, J.Umeda and B.Fugetsu. "Multi-walled carbon nanotubes reinforced titanium composites via powder metallurgy process. *Key engineering materials*. Vol. 520, p. 261-268, 2012.
- 138 B.Y.Chen and K.S.Hwang. "Sintered Ti-Fe alloys with in situ synthesized TiC dispersoids". *Materials science and engineering: A*. Vol. 541, p. 88-97, 2012.
- 139 S.Li, B.Sun, H.Imai and K.Kondoh. "Powder metallurgy Ti-TiC metal matrix composites prepared by in situ reactive processing of Ti-VGCFs system". *Carbon*. Vol. 61, p. 216-228, 2013.

- 140 Z.X.Du, S.L.Xiao, P.X.Wang, L.J.Xu, Y.Y.Chen and H.K.S. Rahoma. "Effects of trace TiB and TiC on microstructure and tensile properties of β titanium alloy". Materials science and engineering: A. Vol. 596, 71-79, 2014.
- 141 Y.Li, C.Han, X.Zhu, C.Wen and P.Hodgson. "Nanoscale SiO₂/ZrO₂ particulate-reinforced titanium composites for bone implant materials". Key engineering materials. Vol. 520, p. 242-247, 2012.
- 142 K.Kondoh, S.Li, S.Bin, T.Mimoto, H.Imai and J.Umeda. "Pure titanium with high strength and excellent ductility by solid solute oxygen strengthening via powder metallurgy", MS&T 2013, titanium and titanium alloys proceedings.
- 143 J.S.Moya, S.Lopez-Esteban, and C.Pecharromán, "The challenge of ceramic/metal microcomposites and nanocomposites". Progress in materials science. Vol. 52(7), p. 1017-1090, 2007.
- 144 B.V.Derjaguin, and L.Landau. "Theory of stability of highly charged lyophobic sols and adhesion of highly charged particles in solutions of electrolytes. Acta physicochim. Vol. 14, p. 633-52, 1941.
- 145 E.J.W.Verwey, and J.T.G.Overbeek. "Theory of stability of lyophobic colloids. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1948
- 146 J.A.Lewis. "Colloidal processing of ceramics". Journal of the American ceramic society. Vol. 83, p. 2341-2359, 2000.
- 147 G.V.Franks and Y.Gan. "Charging behavior at the alumina-water interface and implications for ceramic processing". Journal of the American ceramic society. Vol. 90, p. 3373-3388, 2007.
- 148 R.Moreno. Reología de suspensiones cerámicas, Madrid, 2005, p. 178-235.
- 149 A.R.Studart, E.Amstad and L.J.Gauckler. "Colloidal stabilization of nanoparticles in concentrated suspensions". Langmuir. Vol. 23, p. 1081-1090, 2007.
- 150 R.H.Castro, B.B.S.Murad and D.Gouva. "Influence of the acid-basic character of oxides surfaces in dispersants effectiveness". Ceramics international. Vol. 30, p. 2215-2221, 2004.
- 151 N.Traiphol, R.Suntako and K.Chanthornthip. "Roles of polymeric dispersant charge density on lead zirconate titanate aqueous processing". Ceramics international. Vol. 35, p. 2147-2153, 2010.
- 152 J.Cesarano, I.A.Aksay and A.Bleier. "Stability of aqueous alpha-Al₂O₃ suspensions stabilized with polyelectrolytes". Journal of the American ceramic society. Vol. 71, p. 250-255, 1988.
- 153 H.A Barnes. "Handbook of elementary rheology". University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000.

- 154 T.Takeda and K.Minagawa. "Slip casting of duplex phase stainless steel fine powders". Journal of the japan society of powder and powder metallurgy. Vol. 37, p. 198-202, 1990.
- 155 A.Y.Zaitsev, D.S.Wilkinson, G.C.Weatherly and T.F. Stephenson. "The preparation of highly porous structures from filamentary nickel powders". Journal of powders sources. Vol. 123, p. 253-260, 2003.
- 156 A.J.Sánchez-Herencia, A.J.Millan, M.I.Nieto and R.Moreno." Aqueous colloidal processing of Nickel powder". Acta materialia. Vol. 49, p. 645-651, 2001.
- 157 N.Hernandez, A.J.Sánchez-Herencia and R.Moreno. "Forming of nickel compacts by a colloidal filtration route". Acta Materialia. Vol. 53, p. 919-925, 2005.
- 158 Y.P.Sun, X.Q.Li, J.Cao, W.X.Zhang and H.P.Wang. "Characterization of zero-valent iron nanoparticles". Advances in Colloid and Interface Science. Vol. 120, p. 47-56, 2006.
- 159 J.A.Escribano, P.Alvaredo, B.Ferrari, E.Gordo and A.J.Sánchez-Herencia. "Colloidal processing of Fe-based metal-ceramic composites with high content of ceramic reinforcement". Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 52 (6), p. 247-250, 2013.
- 160 J.A.Escribano, J.L.García, P.Alvaredo, B.Ferrari, E.Gordo and A.J.Sánchez-Herencia. "FGM stainless steel- Ti (C,N) cermets through colloidal processing". International journal of refractory metals and hard materials. 2014 (in press).
- 161 L.E.Vieira Jr, J.B.R. Neto, A.N.Klein, D.Hotza and R.Moreno. "Colloidal processing of highly concentrated aqueous copper suspensions". Powder Technology. Vol. 256, p. 540-544, 2014.
- 162 Z.S.Rak and J.Walter. "Porous titanium foil by tape casting technique". Journal of materials processing technology. Vol. 175, p. 358-363, 2006.
- 163 Y.Chino and D.C.Dunand. "Directionally freeze-cast titanium foam with aligned, elongated pores. Acta materialia. Vol. 56, p. 105-113, 2008.
- 164 A.Kendra, D.C.Dunand and K.R.Shull. "Titanium with controllable pore fraction by thermoreversible gelcasting of TiH₂". Acta materialia. Vol. 56, p. 5147-5157, 2008.
- 165 B.Neirinck, T.Mattheys, A.Braem, J.Fransaer, O.Van der Biest and J.Vleugels. "Porous titanium coating obtained by electrophoretic deposition (EPD) of pickering emulsions and microwave sintering". Advanced engineering material. Vol. 10 (3), p. 246-249, 2008.
- 166 B.Neirinck, T.Mattheys, A.Braem, J.Fransaer, O.Van der Biest and J.Vleugels. "Preparation of titanium foams by slip casting of particle stabilized emulsions". Advanced engineering materials. Vol. 11, p. 633-636, 2009.
- 167 Q.Xua, B.Gabbitas, S.Matthews and D.Zhang. "Optimisation of performance of dispersants in aqueous titanium slip". Key engineering materials. Vol. 520, p. 330-334, 2012.

-
- 168 Q.Xua, B.Gabbitas, S.Matthews and D.Zhang. "The development of porous titanium products using slip casting". *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 213, p. 1440–1446, 2013.
- 169 G.Bertrand, P.Roy, C.Filiatre and C.Coddet. "Spray-dried ceramic powders: A quantitative correlation between slurry characteristics and shapes of the granules". *Chemical Engineering Science*. Vol. 60, p. 95-102, 2005.
- 170 P.P.Nampi, S.Kume, Y.Hotta, K.Watari, M.Itoh, H.Toda, and A. Matsutani. "The effect of polyvinyl alcohol as a binder and stearic acid as an internal lubricant in the formation, and subsequent sintering of spray-dried alumina". *Ceramics international*. Vol. 37 (8), p. 3445–3450, 2011.
- 171 O.D.Neikov, G.I.Vasilieva, A.V.Sameljuk and A.V.Krajnikov. "Water atomised aluminium alloy powders". *Materials science and engineering: A*. Vol. 383 (1), p. 7–13, 2004.
- 172 M.Vicent, E.Sánchez, A.Moreno, R.Moreno. "Preparation of high solids content nano-titania suspensions to obtain spray-dried nanostructured powders for atmospheric plasma spraying". *Journal of the european ceramic society*. Vol. 32, p.185–194, 2012.

Capítulo 2

Motivación y objetivos

2.1 MOTIVACIÓN	61
2.2 OBJETIVOS	62
2.3 REFERENCIAS	64

2.1 MOTIVACIÓN

El titanio (Ti) y sus aleaciones son materiales estructurales avanzados que presentan un conjunto excepcional de propiedades que le diferencian de otros metales como el hierro o el aluminio. De entre ellas destacan su baja densidad, su excelente resistencia específica y su magnífica resistencia a la corrosión, haciéndole apto para su aplicación en entornos agresivos [1, 2]. Todas estas propiedades lo han convertido en uno de los materiales más empleados en la industria aeronáutica y biomédica.

Actualmente el principal freno para el desarrollo de la industria del titanio es el alto coste del producto final debido a los altos costes de extracción del metal a partir de sus óxidos, junto a la dificultad de su procesado [3]. Hoy en día, el mercado del Ti está dominado por la industria aeronáutica donde la necesidad de materiales con propiedades excepcionales, el alto rendimiento de los sistemas y el alto valor de los productos justifican el coste del material. Otras industrias, en especial la del automóvil están en vigilancia permanente por la bajada de precios, siendo un potencial consumidor y con un volumen de consumo capaz de estabilizar el precio del Ti [4,5]. Con el fin de reducir los costes totales de producción de Ti, la **pulvimetalurgia** (PM) se presenta como una tecnología “near-net shape” capaz de producir componentes con forma casi final con respecto a los métodos convencionales de fabricación y de generar bajos desperdicios de material debido al ahorro en etapas de mecanizado. Sin embargo, existen aún muchos problemas que resolver para obtener componentes de Ti por técnicas PM, entre los que se encuentran:

- Baja compresibilidad debido a las características intrínsecas del Ti como son la baja capacidad de deformación o su alta reactividad [6].
- La necesidad de emplear altas temperaturas de sinterización y tiempos prolongados con el fin de obtener una alta densidad final [7].

Estas condiciones generan un aumento en el tamaño de grano del material, así como un incremento del contenido en elementos intersticiales; y por lo tanto, las propiedades finales del material serán menores de lo que cabría esperar.

En este trabajo se plantea una doble estrategia para abordar estos problemas, por un lado en tecnología de polvos es conocido que la disminución del tamaño de partícula activa la sinterización debido al aumento de la superficie específica de las partículas, y en consecuencia se produce una disminución de la temperatura y de los tiempos de sinterización [8]. Esta reducción, limitaría el crecimiento de grano y la contaminación de elementos intersticiales. La otra estrategia para frenar el crecimiento de grano durante la sinterización puede lograrse mediante la adición de partículas submicrónicas o nanométricas cerámicas, para impedir el crecimiento del grano mediante bloqueo de las fronteras de grano, ya sea por efecto “pinning” o “impurity drag” [9]. Para lograr este objetivo es necesario obtener una correcta dispersión de las partículas cerámicas en el polvo de Ti, lo que representa una dificultad asociada a la diferencia de densidad y tamaño, y la tendencia a la aglomeración de las partículas submicrónicas o nanométricas. Por lo tanto, es necesario recurrir a técnicas que permitan el correcto procesamiento de polvos de pequeño tamaño de partícula. La estrategia que se plantea para procesar dichos polvos es el uso de **técnicas coloidales**, las cuales

se emplean habitualmente para procesar cerámicas que requieren el uso de polvos de pequeño tamaño para alcanzar altas densidades además de permitir la obtención de materiales con microestructuras y formas complejas [10]. Las técnicas coloidales se presentan como una solución para procesar polvos de pequeño tamaño de partícula haciendo uso de suspensiones, a través del control de la estabilidad y la homogeneidad de las mismas [11]. Mediante el control de las fuerzas de interacción desarrolladas entre las partículas en suspensión, se logra mejorar notablemente la uniformidad del producto sinterizado y, por tanto, sus propiedades [12]. El control de las suspensiones y su comportamiento se estudia mediante la incorporación de otra ciencia la **reología**. La reología nos permite conocer mucho mejor las características de flujo de la suspensión en distintas condiciones, así como el alcance de las fuerzas de interacción entre partículas en las propiedades de flujo y con ello se consiguen estabilizar y optimizar suspensiones, las cuales dependiendo de los requerimientos del material a obtener serán procesadas por uno u otro método de conformado [13]. El procesamiento coloidal aplicado a metales es menos común debido a la dificultad de dispersar partículas metálicas de tamaño submicronico en agua. Dicha dificultad radica en la fuerte tendencia a la aglomeración que presentan los polvos junto a su alta densidad que facilita la sedimentación. Sin embargo, metales como el Ti, con alto punto de fusión y baja densidad le convierten en un buen candidato para ser procesado por técnicas coloidales. De este modo aprovechando la sinergia de las técnicas coloidales y las pulvimetalurgicas se podrán fabricar componentes de Ti densos, reduciendo el tamaño de grano, la temperatura y tiempo de sinterización.

2.2 OBJETIVOS

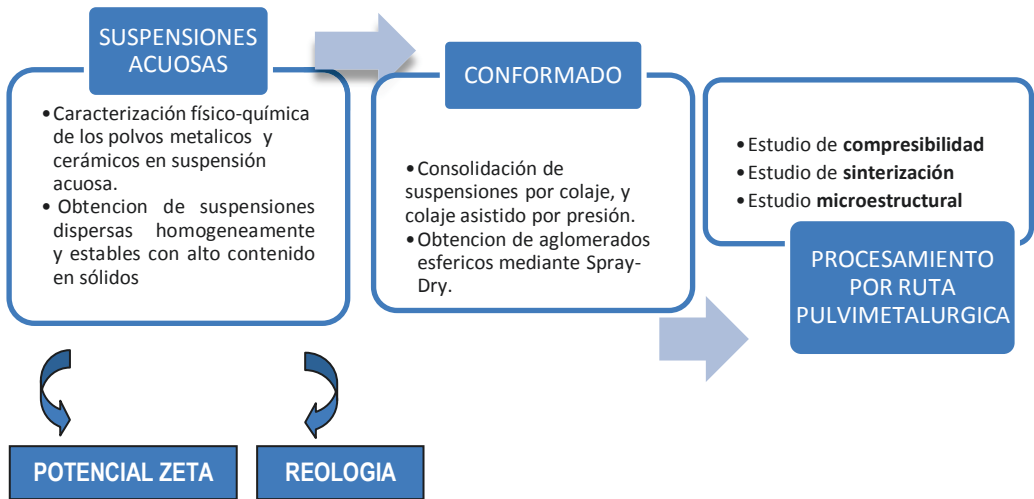
Este estudio pretende abordar el procesamiento de compuestos metalocerámicos (Ti-óxidos cerámicos) mediante el uso de la **combinación de técnicas coloidales y pulvimetalurgicas**, con el fin de obtener una buena dispersión de partículas cerámicas ya sean submicronicas o nanometricas en una matriz metálica. La reducción del tamaño de partícula de polvo de Ti de partida junto a la adición de partículas cerámicas posibilitara la obtención de microestructuras finas y homogéneas y se obtendrá una reducción del tamaño de grano mediante el bloqueo de las fronteras de grano obteniendo materiales con unas adecuadas prestaciones mecánicas.

Lograr alcanzar este objetivo implica:

1. Caracterización físico-química de los polvos metálicos y cerámicos en suspensión acuosa.
2. Obtención de suspensiones dispersas y concentradas de partículas de Ti y partículas cerámicas.
3. Consolidación de las suspensiones concentradas para formar componentes de Ti y Ti con partículas cerámicas.
4. Obtención de gránulos de polvos dispersos a partir de suspensiones estables que puedan compactarse mediante las técnicas de prensado convencionales de pulvimetalurgia.

5. Optimización de las condiciones de procesamiento por pulvimetalurgia de Ti y Ti con partículas cerámicas mediante:
 - Estudio de la compresibilidad.
 - Estudio del comportamiento a sinterización.
6. Estudio del papel de las segundas fases en la microestructura y su relación con las propiedades de los materiales obtenidos.

PROCESAMIENTO POR RUTA COLOIDAL



2.3 REFERENCIAS

- 1 M.J.Donachie. "Titanium. A Technical Guide". ASM International, 2nd Edition, Ohio, USA, p. 1-137, 2000.
- 2 C.Leyens and M.Peters. "Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications". Köln, Germany, Wiley-VCH, p. 1-497, 2003.
- 3 P.G.Esteban, L.Bolzoni, E.M.Ruiz-Navas and E.Gordo. "Introducción al procesado pulvimetalurgico del titanio". Revista de metalurgia. Vol. 47, pp. 169-188, 2011
- 4 F.H.Froes and M.A.Imam. "Cost affordable developments in titanium technology and applications". Key eng. Mat. Vol. 436, pp. 1-1, 2010.
- 5 M.A.Iman and F.H.Froes. "Low cost titanium and developing applications". JOM. Vol. 62, pp. 17-20, 2010.
- 6 M.Qian. "Cold compactation and sintering of titanium and its alloys for near-net-shape or perform fabrication". International Journal powder Metallurgy. Vol. 46, p. 29-44, 2010.
- 7 L.Bolzoni, P.G.Esteban, E.M.Ruiz-Navas and E.Gordo. "Influence of powder characteristics on sintering behavior and properties of PM Ti alloys produced from prealloyed powder and master alloy". Powder Metallurgy. Vol. 54, p. 543-550, 2011.
- 8 R.M.German. Powder Metallurgy of iron and steel. Ed. John Wiley & Sons. Chapter 6: Sintering Behavior. 1998, pp 181-192.
- 9 P.A.Manohar, M.Ferry, T.Chandr. "Five Decades of the Zener Equation". ISIJ International. Vol. 38 (9), p. 913-924, 1998.
- 10 A.J.Sanchez-Herencia and R. Moreno. "Porous nickel coatings on steel tubes formed by aqueous colloidal processing". Adv. Eng. Mater. Vol. 4, p. 690-694, 2002.
- 11 A.J.Sanchez-Herencia, A.J. Millán, M.I. Nieto and R. Moreno. "Gel forming of nickel powders from aqueous slurries". Adv. Mater. Vol. 12, p. 1192-1195, 2000.
- 12 I.A.Aksay and C.H. Schilling. "Colloidal Filtration Route to Uniform Microstructure", pp. 483-91 en "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites". Ed. L.L. Hench, D.R. Ulrich. John Wiley & Sons, New York (EEUU) 1984.
- 13 L.Bergström. "Rheology of Concentrated Suspensions", pp. 193-244 en "Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing". Ed. R.J. Pugh, L. Bergström. Marcel Dekker, Inc, New York (EEUU) 1994.

Capítulo 3

Materiales, técnicas experimentales y metodología

3.1. ESQUEMA DE TRABAJO EXPERIMENTAL	67
3.2. MATERIALES DE PARTIDA.....	68
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS.....	71
3.3.1 Análisis de tamaño de partícula.....	71
3.3.2 Análisis Químico	72
3.3.3 Medida de densidad	72
3.3.4 Superficie específica	73
3.3.5 Diámetro BET	73
3.3.6 Morfología de los polvos.....	73
3.3.7 Análisis térmico	74
3.4. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS POLVOS EN MEDIO ACUOSOS....	75
3.4.1 Potencial Zeta.....	75
3.5. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LAS SUSPENSIONES	79
3.5.1 Descripción del viscosímetro y reómetro	79
3.5.1 Preparación de suspensiones	82
3.6. TÉCNICAS DE CONSOLIDACIÓN DE SUSPENSIONES.....	84
3.6.1. Spray-Dry + ruta PM convencional (prensado y sinterización).....	84
3.6.2. Slip Casting	90
3.7. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES EN VERDE Y DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS	92
3.7.1 Densidad en verde	92
3.7.2 Densidad de los materiales sinterizados	92
3.7.3 Estudio de la microestructura	93
3.7.4 Difracción de Rayos X	94
3.7.5 Dureza	95
3.7.6 Espectroscopia mecánica.....	95
3.8. COMPORTAMIENTO A OXIDACIÓN	100
3.9. REFERENCIAS	102

3.1. ESQUEMA DE TRABAJO EXPERIMENTAL

El esquema del trabajo experimental (Fig 3.1) realizado durante esta investigación abarca la caracterización físico química de los polvos de partida en medio acuoso, la creación de suspensiones acuosas concentradas de Ti y partículas cerámicas, la consolidación de suspensiones por “Slip Casting” y “Slip Casting con presión”, la obtención de gránulos esféricos de elevada compresibilidad mediante Spray-Dry de las suspensiones concentradas, procesamiento de los gránulos por ruta pulvimetalúrgica convencional (compactación uniaxial y sinterización), estudio detallado de caracterización microestructural de los materiales obtenidos, y la evaluación de las propiedades mecánicas finales.

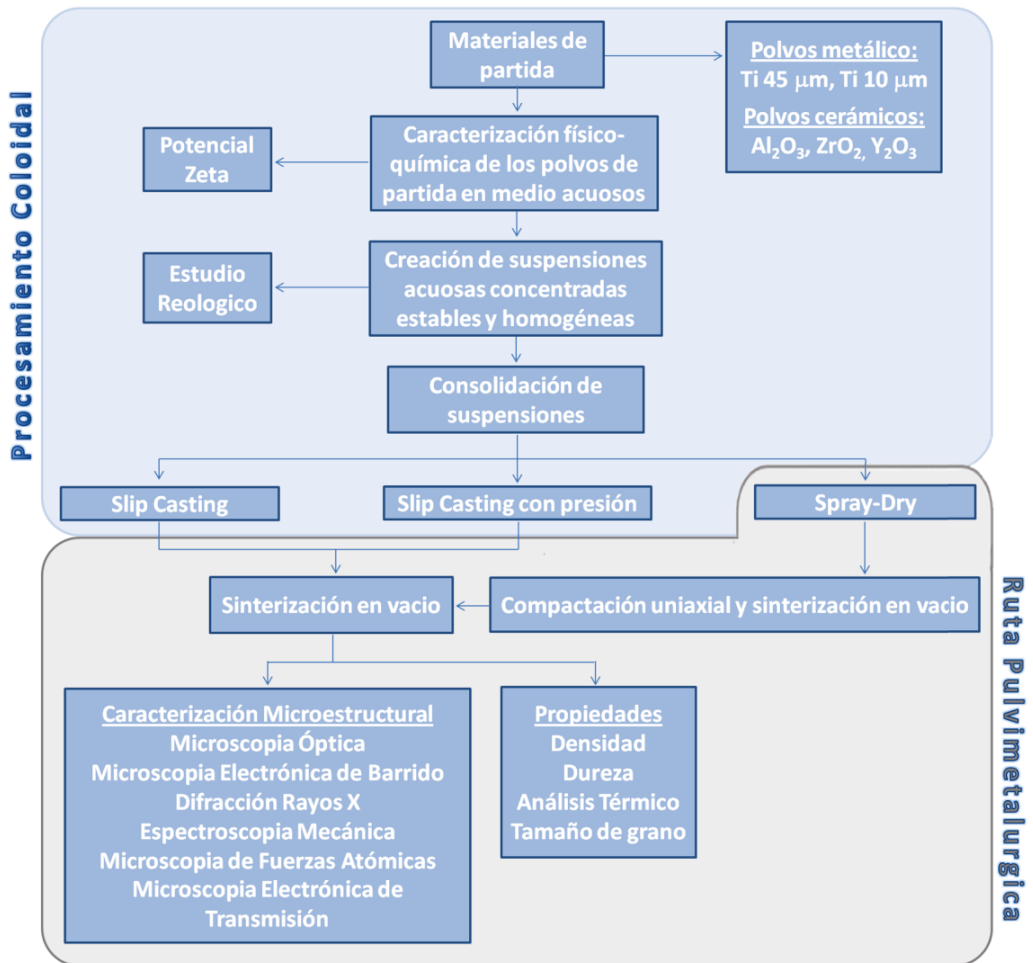


Fig 3.1 Esquema general del proceso experimental

3.2. MATERIALES DE PARTIDA

Para la realización del trabajo de investigación se han utilizado dos polvos de titanio con diferente tamaño de partícula y varios polvos cerámicos, cuyas características se indican en la Tabla 3.1 y Tabla 3.2. Los polvos de Ti han sido fabricados por atomización por plasma en medio inerte (argón) y suministrados por la compañía AP&C Inc (Canadá). En la (Fig 3.2) se puede apreciar la morfología esférica de ambos polvos y la distribución del tamaño de partícula. El primero de ellos, tiene un tamaño medio de partícula de $45\ \mu\text{m}$ (Ti 45) y el segundo $10\ \mu\text{m}$ (Ti 10).

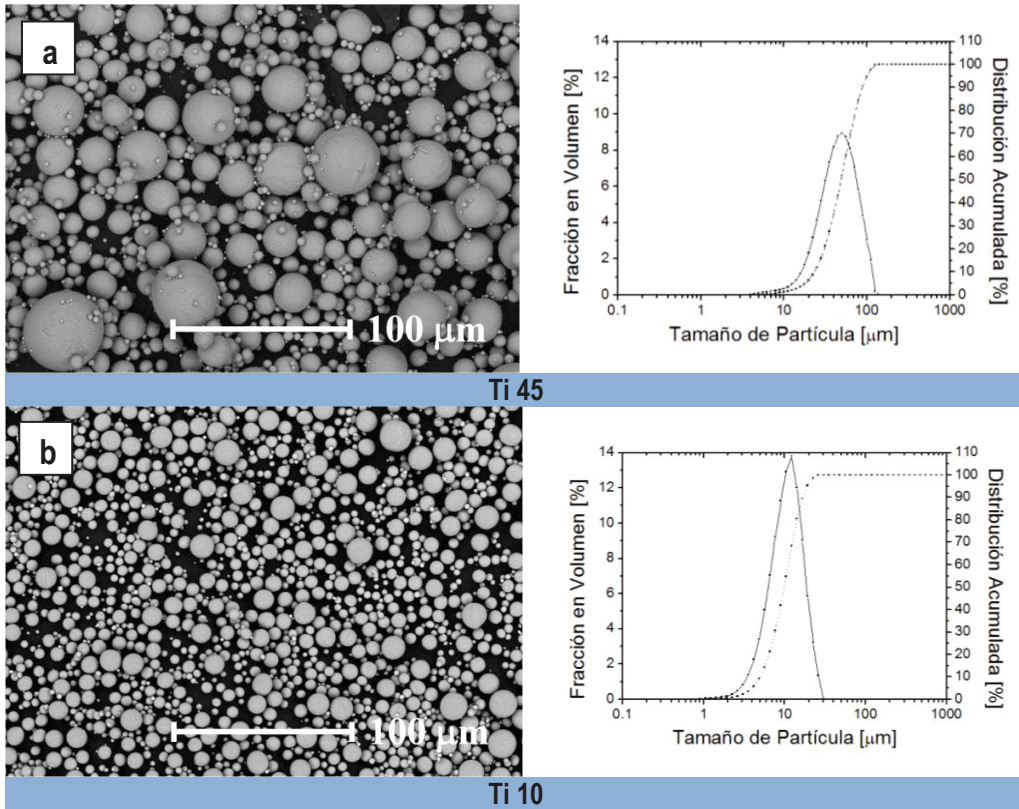


Fig 3.2 Micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) y distribución de tamaños de partícula de los polvos de partida: (a) Ti $45\ \mu\text{m}$ y (b) Ti $10\ \mu\text{m}$

Tabla 3.1. Características de los polvos de Ti de partida

Tipo de polvo	Tamaño de partícula [μm]		Área Superficial específica [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$]	Densidad (por picnometría He) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	O [wt%]
	D ₅₀	D _{BET}			
Ti 45	29	$35,0 \pm 0,1$	$0,04 \pm 0,01$	$4,47 \pm 0,01$	$0,336 \pm 0,001$
Ti 10	10	$7,4 \pm 0,1$	$0,17 \pm 0,01$	$4,51 \pm 0,01$	$0,216 \pm 0,001$

Los polvos cerámicos utilizados han sido de alúmina, itria y circona. El polvo de alúmina presenta una pureza del 99,99 %, está presente como fase alfa y fue suministrada por Condea HPA05 (USA). El polvo de itria presenta una pureza del 99,995 % y fue suministrado por Overlack (Alemania). En cuanto a la circona se han utilizado dos tipos de polvo: a) circona de pureza 99,99 % con fase monoclinica y b) circona tetragonal de pureza 99,99% estabilizada con 3% de itria, ambas suministradas por Tosoh corporation (Japón). La circona monoclinica ($m\text{-ZrO}_2$) es una fase estable a temperaturas inferiores a 1170 °C. En esta estructura cada ión Zr^{4+} se encuentra rodeado por 7 iones de oxígeno, de tal forma que está coordinado triangularmente con los iones de oxígeno de un plano y tetraédricamente con los iones de oxígeno de otro plano (Fig 3.3 (a)). Por otro lado, la $t\text{-ZrO}_2$ es una fase estable a temperaturas aproximadas entre 1170 °C y 2370 °C. Posee una estructura donde cada ión Zr^{4+} está rodeado por ocho iones de oxígeno, cuatro de ellos a una distancia de 2.455 Å y los otros cuatro a una distancia de 2.064 Å. Esta estructura es similar a una distorsión de la fluorita (CaF_2) (Fig 3.3 (a)). La estabilidad de la fase tetragonal a temperatura ambiente se logra mediante la adición de dopantes como el CaO , MgO o la Y_2O_3 . El papel de estos óxidos es la creación de vacancias dentro de la estructura cristalina, las cuales mantiene el equilibrio entre cargas positivas y negativas cuando los cationes Zr^{4+} son sustituidos por los cationes de estos óxidos (cuya valencia es diferente a la del Zr)[1] (Fig 3.3 (b)).

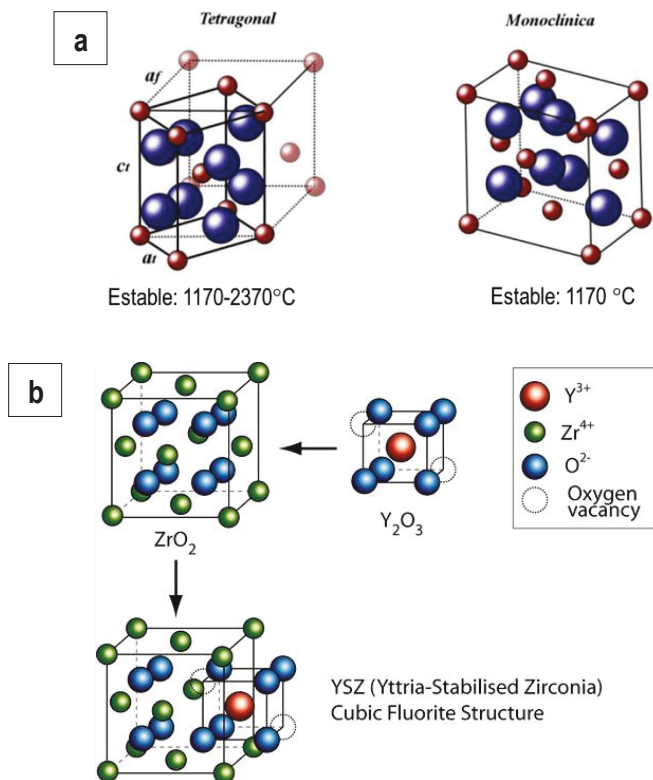


Fig 3.3. (a) Estructura cristalinas de la circona pura y (b) mecanismo de estabilización de la t-ZrO₂ dopado con partículas de Y₂O₃ [2]

En la Fig 3.4 se puede apreciar la morfología que presentan los diferentes polvos cerámicos empleados, y en la Tabla 3.2, las principales características de los diferentes polvos cerámicos utilizados

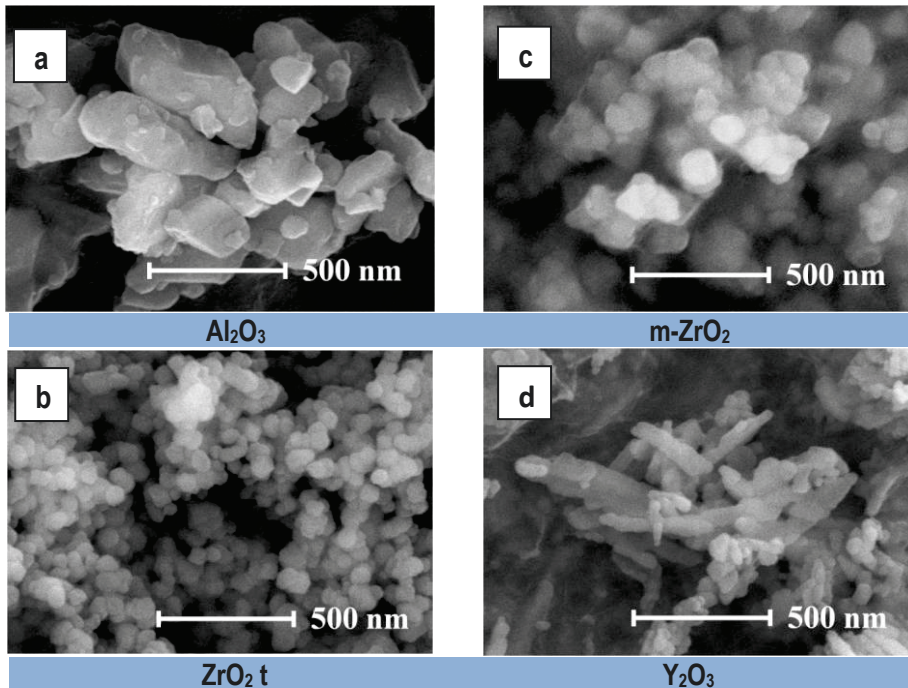


Fig 3.4. Micrografías de microscopia electrónica de barrido (SEM) de los polvos cerámicos utilizados (a) Al_2O_3 , (b) ZrO_2 m, (c) ZrO_2 t, y (d) Y_2O_3

Tabla 3.2. Características de los polvos cerámicos de partida			
Tipo de polvo	Área Superficial específica [m^2/g]	Tamaño de partícula [μm]	Densidad teórica [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
Alúmina	$9,50 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,1$	$3,92 \pm 0,01$
Itria	$13,00 \pm 0,01$	$0,015-0,030 \pm 0,001$	$4,70 \pm 0,01$
Circona Monoclinica	$14,00 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,01$	$6,35 \pm 0,01$
Circona Tetragonal (3% Y_2O_3)	$6,70 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,01$	$6,37 \pm 0,01$

Las composiciones estudiadas en este trabajo se resumen en la Tabla 3.3 en la que también se indica el tipo de procesamiento empleado.

Tabla 3.3. Composiciones de los materiales estudiados

Matriz Metálica	Partículas Cerámicas	Procesamiento	Composición
Ti 45 μ m	----	Pulvimetalúrgico	Ti 45
Ti 10 μ m	----	Coloidal y pulvimetalúrgico	Ti 10
Ti 10 μ m	Al ₂ O ₃	Coloidal y pulvimetalúrgico	Ti 10 1-5 wt.% Al ₂ O ₃
Ti 10 μ m	t-ZrO ₂	Coloidal y pulvimetalúrgico	Ti 10 1-5 wt.% ZrO ₂ t
Ti 10 μ m	m-ZrO ₂	Coloidal y pulvimetalúrgico	Ti 10 1-5 wt.% m-ZrO ₂
Ti 10 μ m	Y ₂ O ₃	Coloidal y pulvimetalúrgico	Ti 10 1-5 wt.% Y ₂ O ₃

(La caracterización de los polvos de partida fue realizada en los laboratorios de la Universidad Carlos III de Madrid (UC3M) y en el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) de Madrid).

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS

3.3.1 Análisis de tamaño de partícula

Para el **análisis del tamaño de partícula** de los polvos de partida y de los aglomerados obtenidos mediante “Spray-Dry” se utilizó el analizador modelo Mastersizer 2000 de Malvern Instrument. Este equipo mide el tamaño de partícula mediante el método de difracción láser, que se basa en la teoría de difracción postulada por J.V. Fraunhofer según la cual las partículas dispersan la luz en todas las direcciones con un patrón de intensidad que es dependiente del tamaño de partícula.

En primer lugar se realizó la medida de los polvos comerciales en húmedo gracias a la unidad de dispersión *Hydro2000SM* (Fig 3.5 (a)). Los polvos fueron dispersados en agua con la ayuda de un defloculante apropiado, esta mezcla se homogeneiza en un baño de ultrasonidos durante 5 minutos y a continuación se procede con la medida como especifica la norma ASTM B822 [3]. Como defloculante se ha utilizado Dolapix CE64, de la casa Zschimmer-Schwarz (Alemania). Para la determinación del tamaño de partícula de los aglomerados obtenidos por “Spray-Dry” se procedió a usar la unidad de medida *Scirocco2000* (Fig 3.5 (b)). Para esta medida fueron necesarios 20 gramos de polvo de cada composición para realizar un estudio del tamaño de partícula en función de la presión del aire y la velocidad de alimentación de polvo a la unidad de medida. La determinación de los datos de las medidas así como su representación en forma de gráfico se realizó mediante el programa de análisis proporcionado por la misma empresa.

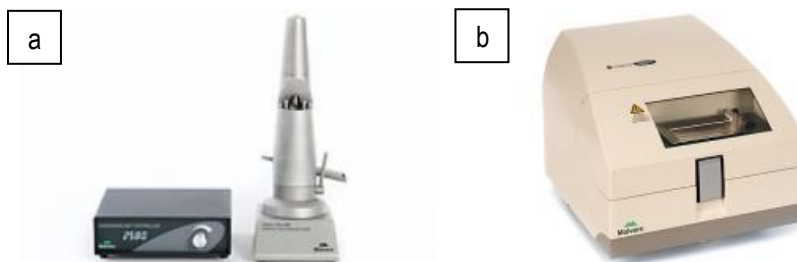


Fig 3.5. Unidades de dispersión para medir el tamaño de partícula de los polvos de partida y de los aglomerados obtenidos por Spray-Dry: (a) en húmedo (b) en seco

3.3.2 Análisis Químico

Para el **análisis del contenido de oxígeno** de los polvos de partida y de los materiales sinterizados de Ti y de Ti con partículas de óxidos cerámicos se utilizó el equipo TC-500 de LECO Instruments siguiendo la norma ASTM B1409 [4].

El funcionamiento del analizador se basa en la fusión de las muestras y arrastre de los gases producidos mediante un gas inerte, generalmente helio, de manera que el oxígeno que se desprende de la muestra se combina para formar CO (g) el cual se cuantifica en un detector de infrarrojos. La medida se realiza pesando una cantidad específica de muestra, tanto en forma de polvo como maciza, si bien en el caso de los polvos se precisa el uso de un papel de estaño para contenerlos. Posteriormente se coloca la muestra en una cestita de níquel cuya función es favorecer la fusión del titanio disminuyendo su punto de fusión. La medida se lleva a cabo en un crisol de grafito situado en el interior de un horno de inducción que funde la muestra, liberando el oxígeno disuelto en el polvo o en la pieza sinterizada.

3.3.3 Medida de densidad

Para determinar la densidad de los polvos de partida y la densidad de los materiales sinterizados se ha utilizado la picnometría de helio, que se basa en el principio de desplazamiento de fluido de Arquímedes y en la ley de Boyle para determinar el volumen y densidad del material [5]. El picnómetro empleado es el modelo Accupyc 1330 de Micrometrics. Con este equipo se determinan presiones con las que se calcula el volumen correspondiente, utilizando la ecuación de los gases perfectos. La muestra previamente se pesa, se purga el equipo con gas inerte (He) y, tras aplicar vacío, se llena con el gas y se mide la presión, a partir de la cual se calcula el volumen de gas. Para determinar el volumen de la muestra se utiliza la ecuación siguiente:

$$V_p = (V_c - V_r) \left[\left(\frac{P_1}{P_2} \right) - 1 \right] \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Dónde: V_p = Volumen de la muestra

V_c = Volumen de la celda

V_r = Volumen de referencia

P_1 y P_2 son presiones de medida

3.3.4 Superficie específica

Los polvos de partida muestran diferentes morfologías y tamaños de partícula que hace que presenten diferente superficie específica. Conocer la superficie específica de los polvos de partida es un factor crítico que nos permitirá comprender mejor el comportamiento físico-químico de los polvos al ser suspendidos en un medio acuoso. A menor tamaño de partícula el polvo presentará mayor superficie específica. Esto implica que se produzcan más fácilmente reacciones superficiales tales como, fenómenos de adsorción de cationes o aniones y moléculas en medio acuoso, variación de la carga eléctrica y de las fuerzas de atracción-repulsión entre partículas en función del pH, salinidad y temperatura del medio.

La determinación de la **superficie específica** de los polvos se realizó con el equipo Monosorb Surface Área Analyzer MS-13 de la casa Quantachrome Corporation (USA). Este equipo está basado en la teoría de la determinación de la monocapa por el método BET (Brunauer, Emmett, Teller) a partir de la absorción-desorción de un gas generalmente nitrógeno sobre la superficie de un sólido a la temperatura de N₂ líquido [6]. La determinación de la superficie específica de un sólido viene dada por la siguiente ecuación:

$$S_E = \frac{V_m S_0}{W}$$

Ecuación 3.2

Dónde: V_m es el volumen de la monocapa de gas adsorbido

S_0 es la superficie ocupada por un mililitro del adsorbato.

W es el peso de la muestra.

3.3.5 Diámetro BET

El diámetro BET es una medida indirecta del tamaño de partícula calculada a partir de sus propiedades morfológicas: superficie específica (S_e) y densidad (ρ), siguiendo la Ecuación 3.3 [7]:

$$d_{BET} = \frac{6}{(S_e \rho)}$$

Ecuación 3.3

Este método de determinación del tamaño de partícula presenta varias fuentes de error, entre las que destacan el factor de forma de los polvos sintetizados., ya que utiliza un algoritmo matemático que considera partículas de morfología esférica.

3.3.6 Morfología de los polvos

El estudio de la morfología de los polvos de partida y de los aglomerados obtenidos por "Spray-Dry" se llevó a cabo mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM, scanning electron microscopy) modelo Philips XL-30, con emisión termiónica gracias a un filamento de wolframio, utilizando un potencial acelerador de 20 KV. Este equipo está provisto de un analizador EDAX DX-4 de espectroscopia de energía de rayos X dispersados (EDS) que permite el análisis semi-cuantitativo de la composición química.

3.3.7 Análisis térmico

Para evaluar el comportamiento del polvo de partida de Ti 45 elemental así como de los gránulos de Ti 10 obtenidos por atomización mediante “Spray-Dry” se procedió a realizar un estudio térmico, buscando dos objetivos claros. El primero de ellos fue seleccionar la temperatura de sinterización y el segundo identificar los fenómenos de transformación de fases y/o reacción de los compuestos, además de estudiar la oxidación.

a) Análisis Dilatométrico

El análisis dilatométrico es una técnica de caracterización que registra los cambios dimensionales de una muestra en función de la temperatura. Así, permite simular el proceso de sinterización e identificar las temperaturas de inicio y final de contracción de los materiales. Las piezas a estudiar están en *verde* (muestra obtenida tras el proceso de prensado). Por lo tanto, el análisis dilatométrico se llevó a cabo buscando las posibles diferencias en el inicio de la contracción del polvo inicial de Ti 45 con respecto a los gránulos de Ti 10 obtenidos por atomización mediante la técnica de “Spray-Dry”. El equipo utilizado es un dilatómetro modelo Setaram Setsys 1700 (Francia). La muestra se mantiene en contacto con un palpador (normalmente de alúmina), el cual registra los cambios en una sola dirección. Durante el estudio se empleó un ciclo térmico compuesto de una rampa de calentamiento 10 °C/min hasta los 1400 °C, una meseta de 5 minutos y posterior enfriamiento a 10 °C/min hasta temperatura ambiente. Los ensayos se realizaron bajo un flujo constante de Ar.

b) Análisis térmico diferencial con termogravimetría simultánea (ATD+TG)

El equipo utilizado fue un Setaram Setsys “Evolution”, el cual permite un análisis térmico simultáneo que combina las técnicas de análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimetría (TG), de manera que se obtiene la variación simultánea de ambos parámetros (DTA: cambios físicos en el material y TG: pérdida o ganancia de peso) durante el ciclo térmico.

Los ensayos se han realizado en atmósfera protectora de Ar, empleando un ciclo térmico compuesto por una rampa de calentamiento hasta los 1400 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °/min. De esta forma se abarca todo el intervalo de temperaturas convencionalmente empleado para procesar Ti y los datos obtenidos pueden ser analizados conjuntamente con los obtenidos del análisis dilatométrico. Se analizaron los materiales de Ti elemental y los gránulos de Ti 10 con partículas de alúmina.

(El análisis térmico de los materiales se realizó en el Instituto de Cerámica y Vidrio, ICV, Madrid).

3.4. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS POLVOS EN MEDIO ACUOSOS

3.4.1 Potencial Zeta

Cuando una partícula se mueve a través de un líquido, la capa de Stern y parte de la capa difusa se mueven con la partícula. El potencial en el plano de cizalla entre la capa de Stern y la capa difusa se denomina potencial zeta (ζ) (Fig 3.6) e indica el gradiente del potencial eléctrico cuando el potencial superficial es constante. El punto isoelectrico (PIE) define el valor de pH para el cual el potencial zeta es cero. En ausencia de adsorción específica el PIE coincide con el PZC (la carga superficial es 0; $\Psi_0=0$).

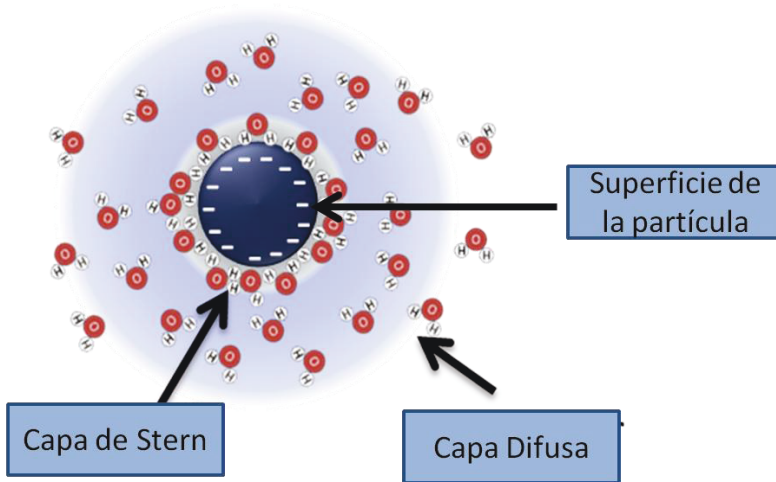


Fig 3.6. Esquema de la distribución de cargas de una partícula en suspensión

Por otra parte, cuando una superficie cargada está en contacto con un electrolito, es de esperar que los iones de signo contrario al de la superficie (iones contrarios o **contraiones**) sean atraídos y que, debido al principio de electroneutralidad, los iones de igual signo (**coiones**) sean repelidos. Como consecuencia, la presencia de iones contrarios en la cercanía de la superficie permite el establecimiento de una atmósfera de estos iones, formando una estructura de capas paralelas cargadas eléctricamente, denominada **doble capa eléctrica**. Por tanto, los iones contrarios tienen una fuerte influencia en el espesor de la doble capa eléctrica, de manera que cuando su concentración aumenta disminuyen el espesor de la doble capa y el potencial zeta. Así pues, la carga superficial es función del pH, de la concentración de otras especies iónicas específicamente adsorbidas y de la fuerza iónica de la suspensión. La fuerza iónica que viene definida como:

$$I = \frac{1}{2} \sum \sqrt{C_i * Z_i^2}$$

Ecuación 3.4

Siendo C_i la concentración de iones y Z_i su carga. La fuerza iónica juega un doble papel: (1) tampona el medio contra cambios en la composición iónica, esto permite variar el pH durante una valoración o medida de movilidad electroforética sin cambiar la composición iónica de la

suspensión y por tanto, no alterara la medida de potencial zeta. Normalmente se utilizan sales porque estos electrolitos no suelen interaccionar directamente con la superficie de las partículas (**electrolitos inertes**) y (2) la fuerza iónica determina la extensión de la doble capa.

Definidos estos conceptos previos, las medidas de potencial zeta se realizaron con el objetivo de establecer las condiciones óptimas para obtener suspensiones acuosas con elevado contenido en sólidos, estables y homogéneas de partículas de Ti y Ti con partículas de óxidos cerámicos. Así pues, es necesario conocer previamente la estabilidad química y coloidal de los polvos metálicos y cerámicos al ser suspendidos en medio acuoso (líquido polar). Para determinar el comportamiento superficial de los materiales y establecer las condiciones de máxima dispersión se midió el **potencial Zeta** de los polvos de partida a diferentes pH. La medición del potencial zeta se realizó utilizando la técnica de microelectroforesis con un equipo Zeta-Meter 3.0 + de la casa ZETA-METER Inc. (USA), que consta de un microscopio óptico que permite observar las partículas coloidales que se encuentran dentro de una célula electroforética. Dos electrodos colocados en los extremos de la cámara son conectados a una fuente de potencia, creándose un campo responsable de la migración de las partículas por electroferesis. El potencial Zeta está relacionado con la movilidad electroforética mediante la ecuación de Smoluchowski:

$$\zeta = \frac{\eta\mu}{\epsilon\epsilon_0\epsilon_s} f(a) \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Donde el potencial zeta (ζ) está determinado por:

ϵ es el campo eléctrico al que está sometida la partícula.

ϵ_0 es la permitividad del vacío

ϵ_s es la permitividad del medio continuo

η es la viscosidad del medio continuo

μ es la movilidad electroforética (velocidad de la partícula en el medio continuo)

$f(a)$ es un algoritmo de corrección en función del radio de la partícula (a).

En la Fig 3.7 se muestra una imagen del equipo de medida empleado y un detalle de la celda electroforética empleada.

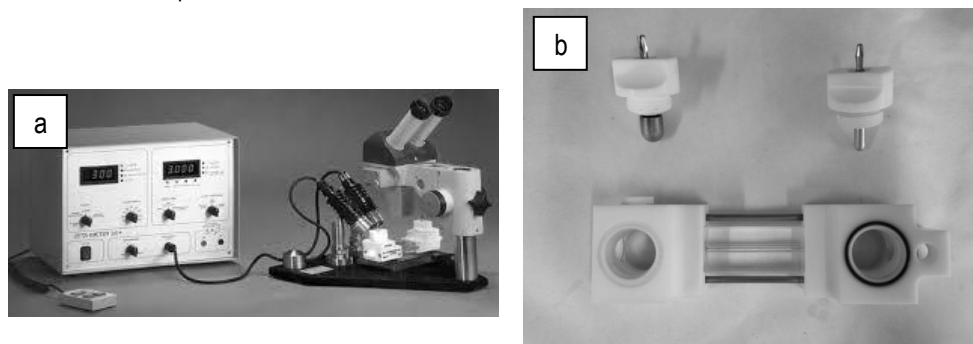


Fig 3.7. (a) Equipo de medida del potencial zeta por la técnica de microelectroforesis (b) celda electroforética

Se realizó un estudio para evaluar el comportamiento químico-físico de los polvos mediante la medición del potencial zeta:

- En primer lugar se midió el potencial zeta en función del pH con polvo Ti 45 utilizando dos electrolitos NH_4NO_3 y KNO_3 en solución acuosa de 10^{-2} M como medio de suspensión a fin de mantener la fuerza iónica. Mediante dicho estudio se **seleccionará un electrolito inerte**. (Electrolito que no se adsorbe en la superficie de las partículas de Ti y no produce reacciones superficiales).*
- En segundo lugar se estudió la evolución del potencial zeta en función del pH para los polvos Ti 45 y Ti 10 una vez fijado el electrolito inerte (KNO_3), para **decidir el pH de trabajo**.*
- Fijado el electrolito y el pH de trabajo de los ensayos anteriores (proporcionan suspensiones estables mediante control electrostático), se decidió añadir un dispersante para mejorar la estabilización de las partículas. Para ello, se estudió la **influencia del dispersante (PAA)** en el potencial zeta con el objetivo de estudiar la estabilidad coloidal de las suspensiones con el fin de conseguir la máxima repulsión entre las partículas y por tanto, la máxima estabilidad de la suspensión.*

En la Tabla 3.4 se puede observar las condiciones empleadas para estudiar la influencia del electrolito en la superficie del Ti.

Tabla 3.4. Condiciones del estudio (a)		
Tipo de polvo	Electrolito	pH
Ti 45 μm	NH_4NO_3	$\text{pH} < 5 = 2, 3, 2$
		$\text{pH} > 5 < 7 = 5, 8; 7, 7, 8$
		$\text{pH} > 7 < 14 = 9, 9; 10, 9$
Ti 45 μm	KNO_3	$\text{pH} < 5 = 2, 1; 3, 1; 4, 4$
		$\text{pH} > 5 < 7 = 6; 6, 8; 7, 1$
		$\text{pH} > 7 < 14 = 9, 9; 11, 04$

En primer lugar, se prepararon suspensiones del polvo Ti 45 con contenido en sólidos de 0,1 hasta 1 g/l con diferentes electrolitos NH_4NO_3 y KNO_3 con concentraciones de 10^{-2} M (como medio de suspensión a fin de mantener la fuerza iónica) a diferentes pH. La variación del pH de las suspensiones se llevó a cabo con adiciones de HNO_3 y NH_3 para el electrolito NH_4NO_3 y HNO_3 y HTMA (hidróxido de tetrametilamonio) para el electrolito KNO_3 usando un pH-metro (691 pH Meter de la casa Metrohm). Las suspensiones se homogeneizaron usando una sonda de ultrasonidos con el objetivo de romper los aglomerados indeseados y posteriormente se mantuvieron en agitación

constante durante 24 horas. Transcurrido el tiempo se tomó una muestra de (~20 ml) y se introdujo en la celda de medida donde se realizaban dos ensayos, (tomando cinco medidas por ensayo) para cada suspensión a un determinado pH. El tiempo de la medida debe ser el menor posible para evitar errores derivados de diversos efectos, entre los que destacan la tendencia a la sedimentación debida a la alta densidad de las partículas, el efecto de calentamiento de la celda al aplicar un campo eléctrico, la formación de flujos turbulentos durante la migración, la aparición de burbujas como consecuencia de reacciones ácido-base con las partículas o hidrólisis del medio, que provocan acumulación de burbujas en los electrodos o sobre las partículas y, finalmente, la deposición electroforética de polvo sobre los electrodos.

Las condiciones del ensayo (b) se resumen en la Tabla 3.5:

Tabla 3.5. Condiciones del ensayo (b)		
Tipo de polvo	Electrolito	pH
Ti 45 μm	KNO_3	$\text{pH}<5=2,1;3,1;4,4$
		$\text{pH}>5<7=6,6;8,7,1$
		$\text{pH}>7<14=9,9;11,04$
Ti 10 μm	KNO_3	$\text{pH}<5=1,7;3,3;3,9;$
		$\text{pH}>5<7=5,1;6,3$
		$\text{pH}>7<14=7,3;8,3;10,3;11,3$

Para estos ensayos se prepararon suspensiones de los polvos Ti 45 y Ti 10 con contenido en sólidos de 1 g/l con KNO_3 como electrolito con una concentración de 10^{-2} M a diferentes pH. La variación del pH de las suspensiones se llevó a cabo con adiciones HNO_3 y HTMA (hidróxido de tetrametilamonio). Después de homogeneizar las suspensiones con ultrasonidos se procedió a realizar las mediciones de potencial zeta siguiendo el mismo protocolo que en ensayo 1(a).

En la Tabla 3.6 se muestra los porcentajes empleados del dispersante (PAA, ácido poliacrílico, de Acros Organics, USA, Mw=2000 dalton) para estudiar la estabilidad coloidal de los polvos de Ti del ensayo 2 utilizando las condiciones optimizadas del ensayo 1 (a) y (b).

Tabla 3.6. Condiciones del ensayo (c)			
Tipo de polvo	[% PAA]	Electrolito	pH
Ti 45 μm	0;0,2;0,4;0,6;0,8;1,0;1,5	KNO_3	9
Ti 10 μm	0;0,3;0,5;1,0;1,2	KNO_3	9

Para estudiar la influencia del dispersante en el potencial zeta se procedió a preparar suspensiones de los polvos Ti 45 y Ti 10 a pH=9 utilizando el KNO_3 como electrolito en función de la concentración del dispersante. Como agente dispersante se utilizó el ácido poliacrílico (PAA, de Acros Organics, USA, Mw=2000 dalton). En la Fig 3.8 se puede observar el protocolo experimental seguido para las medidas de potencial zeta para los ensayos 1 (a), (b) y 2.

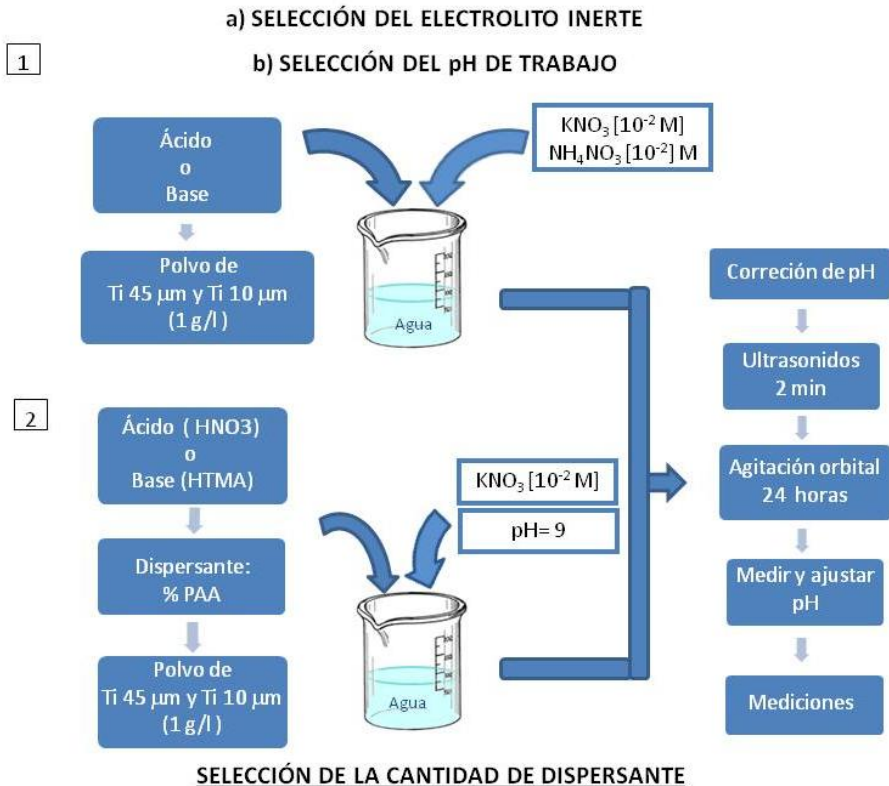


Fig 3.8. Protocolo experimental seguido para las medidas de potencial zeta para los dos estudios realizados

(La medición del potencial Zeta se realizó en los laboratorios del Instituto de Cerámica y Vidrio, ICV, Madrid.)

3.5. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LAS SUSPENSIONES

3.5.1 Descripción del viscosímetro y reómetro

Conocer el comportamiento reológico de las suspensiones se convierte en un factor clave a la hora de determinar la forma de procesamiento de las mismas. Por lo tanto, es necesario el uso de equipos tales como viscosímetros o reómetros con el fin de optimizar las suspensiones acuosas y así poder ajustar las propiedades reológicas según el método de procesado que se desee. Así

pues, se utilizaron el viscosímetro y el reómetro como herramientas para optimizar la viscosidad de las suspensiones para ser procesadas mediante dos vías: (1) *atomización mediante “spray-Dry” para obtener aglomerados de Ti y Ti con partículas cerámicas* y (2) *conformado de las suspensiones mediante “slip casting” con y sin presión*.

Para la medición de las **propiedades reológicas de las suspensiones** se utilizó un viscosímetro de la casa HAAKE, modelo rheovisco RV 20 de cilindros concéntricos controlado por ordenador representado en la Fig 3.9 (a). Los test fueron realizados en el *modo “control rate” (CR)* (modo de velocidad controlada, en el que se impone un gradiente de velocidad y se mide el esfuerzo resultante con el siguiente ciclo:

- a) *Incremento lineal de la velocidad de cizalla de 0 a 450 s⁻¹*
- b) *Mantenimiento a la máxima velocidad de ensayo (450 s⁻¹) durante 1 minuto*
- c) *Disminución de la velocidad de cizalla de 450 s⁻¹ hasta 0 s⁻¹*

El software *Rheowin* permite trazar las curvas de flujo y determinar el comportamiento reológico de nuestra suspensión.

Se realizaron dos tipos de estudios con el viscosímetro:

- 1 *Estudio de las propiedades reológicas de las suspensiones concentradas de Ti para fijar el **máximo contenido en sólidos**.*
- 2 *Fijado el máximo contenido en sólidos que admite la suspensión, se procedió a evaluar la **influencia de diferentes ligantes** en las propiedades reológicas de las suspensiones concentradas. (ligante = aditivo que añade a la suspensión para el proceso de “Spray-Dry” cuya función es dar consistencia a los aglomerados que se obtienen durante el proceso).*

Para conseguir el máximo contenido en sólidos de Ti que puede admitir nuestra suspensión, se procedió a estudiar las propiedades reológicas de las suspensiones optimizadas con fracciones en volumen de 0,35; 0,40; 0,45; 0,50 y 0,55 (contenidos en sólidos de 70,8; 75; 78,6; 81,8 y 85% en peso, respectivamente). Para el segundo ensayo, se fijó el contenido en sólidos máximo en 50% volumen de Ti (81,82% en peso) y se adicionó 2% en peso respecto al contenido en Ti de polivinilalcohol (PVA, Aldrich, Mw= 31.000-5000) y polietilenglicol (PEG, Aldrich, Mw=2000). Para evaluar **los resultados se representaron las curvas de flujo** “shear stress” (esfuerzo de cizalla en (Pa)) frente a “shear rate” (velocidad de cizalla en (s⁻¹)) y viscosidad (mPa.s) frente a velocidad de cizalla para evaluar la viscosidad de las mismas.

Por otro lado, para obtener mayor precisión y sensibilidad y comprender mejor el comportamiento reológico se utilizó un reómetro de la casa T.A. instruments modelo AR-G2 mostrado en la Fig 3.9 (b). El reómetro es un equipo de alta sensibilidad que nos permite determinar los parámetros reológicos de nuestra suspensión. Este equipo es más preciso que el viscosímetro rotacional porque permite trabajar en varios modos de medida entre los más importantes destacan:

- a) Modo de velocidad controlada (Control Rate, CR)
- b) Modo de esfuerzo controlado (Control Stress, CS)
- c) Ensayos de fluencia (Creep/recovery)
- d) Oscilación (Ensayos dinámicos)

El reómetro consta de un recipiente que es fijo donde se deposita la cantidad de muestra a evaluar y la herramienta interior (cilindro, cono, placa o doble cono) es la que se mueve, imponiendo una velocidad de cizalla o esfuerzo que se registra a través de un sensor. Por otro lado, la deformación de la muestra es registrada mediante la rotación de un disco óptico situado en la barra de rotación del sensor. El volumen de la suspensión es mínimo, lo que permite cambiar la suspensión entre cada medida, asegurando así que las condiciones físicas del fluido son siempre las mismas.

Se hicieron dos tipos de ensayo en el reómetro:

1. Estudio de la influencia de la adición de diferentes porcentajes (1, 2, 3, 4 y 5 % en peso) de partículas cerámicas (Al_2O_3 , ZrO_2 e Y_2O_3) en suspensiones concentradas de Ti (50% vol) utilizando PAA como estabilizador.
2. Evaluación del efecto de diferentes polielectrolitos utilizados como estabilizadores en las propiedades reológicas de las suspensiones concentradas de Ti con 1% de partículas de Al_2O_3 . Los ensayos se centraron en evaluar la influencia de los dispersantes en función de los grupos funcionales activos, la estereoquímica y su afinidad con la superficie del Ti.

Las características de los polielectrolitos utilizados en el ensayo 2 se encuentran resumidas en la Tabla 3.7. Están divididos en dos grupos, por un lado dispersantes formados por polímeros acrílicos con mismo grupo funcional y estructura lineal pero con diferente peso molecular como son PAA, DARVAN C-N y DIAPEX A-40 y por otro lado agentes fluidificantes, también llamados reductores de agua, los cuales impiden la aglomeración de partículas y mejoran el flujo de las suspensiones obteniendo un sistema bien disperso. En este trabajo se ha usado el CHRYSO, el cual presenta grupos funcionales similares a los dispersantes acrílicos pero con diferente estereoquímica y el TIRON que está compuesto por grupos sulfónicos y presenta estructura rígida.

Tabla 3.7. Aditivos para la estabilización de suspensiones concentradas de Ti+1% Al_2O_3

	Dispersantes			Agentes fluidificantes	
Aditivo (Mw)	PAA (2000 g/mol)	DARVAN C-N	DIAPEX A40 (10000 g/mol)	TIRON (332,2 g/mol)	CHRYSO
Formula					

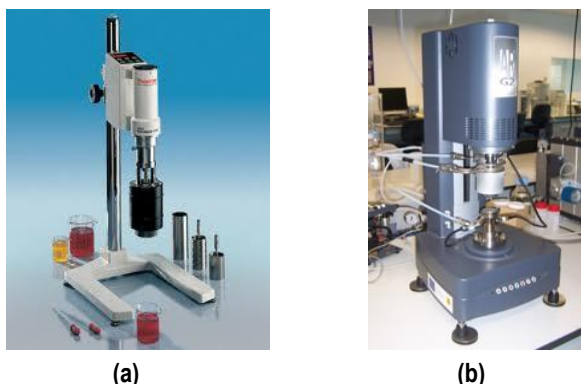


Fig 3.9. (a) Viscosímetro rotacional rheovisco RV20 y (b) Reómetro AR-G2.

(Las medidas reológicas se llevaron a cabo en los laboratorios del Instituto de Cerámica y Vidrio, ICV, Madrid, y en una estancia pre doctoral en los laboratorios de la Ecole Nationale Supérieure de Ceramique Industrielle, Limoges, Francia, bajo la dirección de la Dra. Cécile Pagnoux)

3.5.1 Preparación de suspensiones

Para la preparación de suspensiones concentradas de Ti se utilizó el protocolo experimental reflejado en la Fig 3.10. En primer lugar se adicionó la base (HTMA, hidróxido de tetrametil amonio) al agua hasta el pH de preparación. A continuación se agregó el dispersante (PAA, ácido poliacrílico) y se restauró de nuevo el pH. La solución se deja en agitación de palas aproximadamente unos 5 minutos; pasado este tiempo se añade la mitad del polvo de Ti 10 μm en pequeñas porciones y posteriormente se mantiene de nuevo la suspensión en constante agitación otros cinco minutos. Transcurrido este tiempo se procedió a homogeneizar la suspensión con una sonda de ultrasonidos (*Vibra cell*TM, 750 W) a 400 W durante 1 minuto en un vaso refrigerado para romper los posibles aglomerados de partículas. A continuación se añade el resto del polvo de Ti manteniendo la suspensión en agitación, y se vuelve a homogeneizar la suspensión. Finalmente, antes de realizar las medidas reológicas se mantiene la suspensión nuevamente en agitación de palas durante una hora, para asegurar el equilibrio del sistema. Para preparar las suspensiones para el proceso de "Spray-Dry" se repitió el mismo proceso experimental anterior a excepción de añadir el porcentaje correspondiente de ligante y posteriormente aplicar ultrasonidos para homogeneizar y dejar en agitación de palas una hora para una completa homogeneización de la misma. Finalmente se procede a realizar las medidas reológicas.

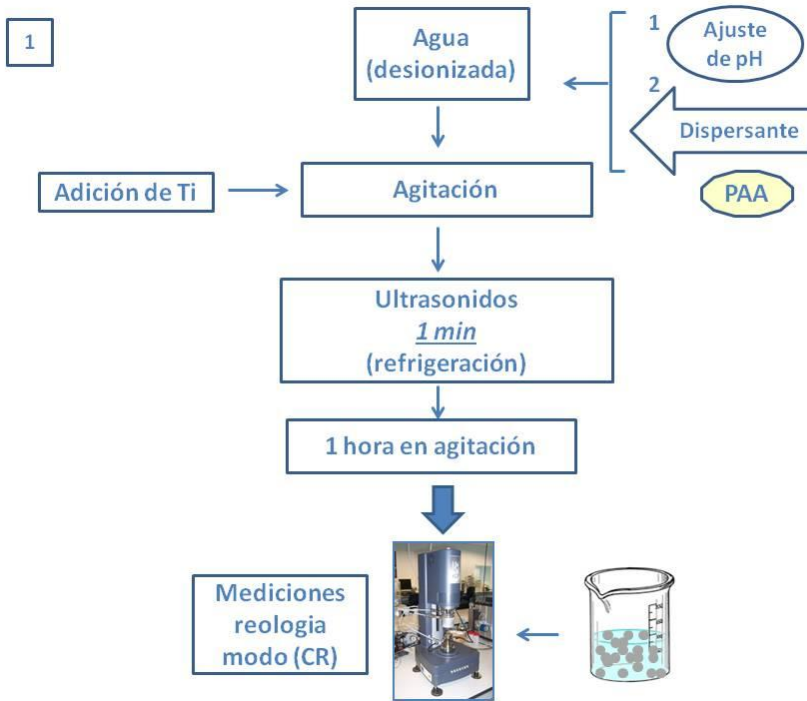


Fig 3.10. Protocolo para la preparación de suspensiones concentradas de Ti

Para la preparación de suspensiones concentradas de Ti y partículas cerámicas se procedió a realizar el mismo protocolo que para preparar suspensiones concentradas de Ti a excepción de que primero se adiciona el polvo cerámico, por ser el componente que proporciona menor viscosidad a la suspensión y luego el metálico. El protocolo experimental para la preparación de suspensiones concentradas de Ti con diferentes óxidos cerámicos esta esquematizado en la Fig 3.11.

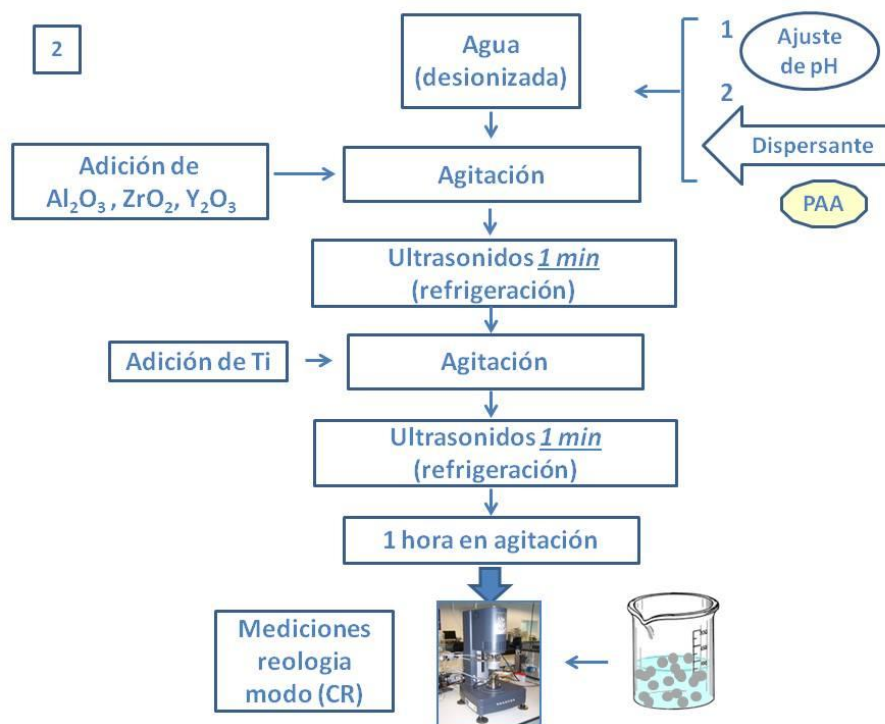


Fig 3.11. Protocolo para la preparación de suspensiones concentradas de Ti y óxidos cerámicos

(La preparación de las suspensiones y las medidas de viscosidad se realizaron en los laboratorios del Instituto de cerámica y Vidrio, ICV, Madrid y las medidas de las propiedades reológicas de las suspensiones con diferentes óxidos cerámicos se realizaron en la École Nationale Supérieure de Ceramique Industrielle de Limoges, Francia).

3.6. TÉCNICAS DE CONSOLIDACIÓN DE SUSPENSIONES

Las suspensiones se han consolidado por medio de dos vías:

1. Atomización mediante “Spray-Dry” + procesamiento de gránulos (ruta PM convencional (prensado y sinterización), o SPS)
2. a) Colaje (“Slip Casting”) + sinterización
b) Colaje con presión (“Pressure Slip Casting”) + sinterización

3.6.1. Spray-Dry + procesamiento de gránulos

La primera vía de consolidación de las suspensiones se ha realizado mediante atomización por “Spray-Dry” con el fin de obtener aglomerados de partículas de Ti y aglomerados de Ti con partículas de óxidos cerámicos. La atomización de las suspensiones por “Spray-Dry” es un método rápido que permite transformar polvo de pequeño tamaño de partícula en gránulos que presentan

elevada fluidez. Para ello se requiere de una suspensión estable y homogénea de polvo metálico o cerámico en un medio líquido, normalmente agua, la cual es atomizada a través de una boquilla y secada mediante una corriente de aire caliente [8].

El equipo utilizado es un “Spray-Dryer” modelo Sd-05 de la casa Labplant representado en la Fig 3.12. Su funcionamiento es sencillo: una bomba peristáltica transporta un pequeño caudal de la suspensión hacia la boquilla del atomizador para ser pulverizado. Al mismo tiempo una corriente de aire comprimido es introducida en la boquilla con el fin de romper el caudal en miles de gotas que son secadas por una corriente de aire caliente en el interior del reactor formando los gránulos. Los aglomerados más pesados y de mayor tamaño son recogidos en la parte inferior del reactor y los aglomerados más finos y menos pesados son almacenados en la parte inferior del ciclón (Fig 3.12). En la misma figura se indican los principales parámetros de operación a tener en cuenta para obtener gránulos esféricos a partir de las suspensiones concentradas de Ti y de Ti con diferentes porcentajes de óxidos cerámicos preparadas en el apartado 3.5.1. Estos parámetros fueron seleccionados tras varios estudios.

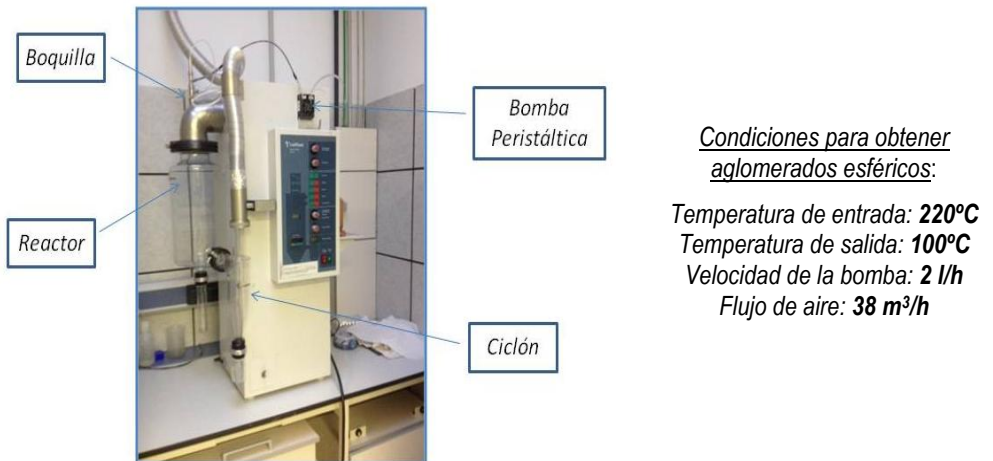


Fig 3.12. (a) Spray-Dryer Labplant Sd-05 y (b) condiciones para obtener gránulos esféricos

(La obtención de los gránulos de Ti se realizó en los laboratorios del Instituto de Cerámica y Vidrio, ICV, Madrid.)

El esquema general del proceso de atomización viene representado en la Fig 3.13:

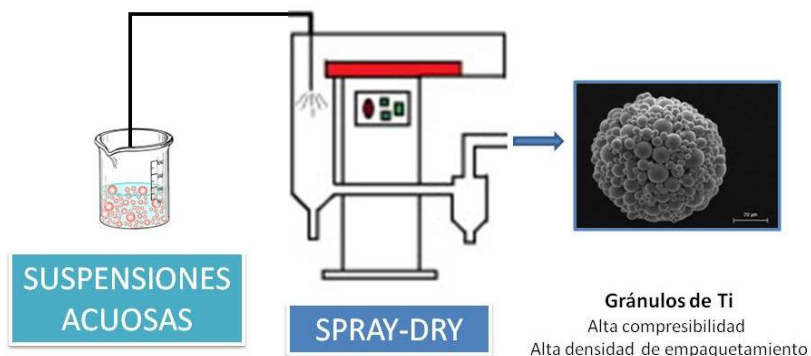


Fig 3.13. Esquema general del proceso de atomización de las suspensiones de Ti y Ti con partículas cerámicas

Los gránulos obtenidos fueron procesados mediante ruta PM convencional (prensado y sinterización). En la Fig 3.14 se representa el esquema general del procesamiento de los gránulos obtenidos en el proceso de Spray-Dry. El procesamiento de los gránulos fue llevado a cabo mediante dos rutas: (a) *ruta pulvimetalúrgica convencional, compactación y sinterización (CPS)* y (b) *spark plasma sintering (SPS)*.

a) Compactación y sinterización convencional (SD-CPS).

La compactación de los polvos obtenidos en el proceso de “*Spray-Dry*” se realizó en una prensa uniaxial utilizando una matriz cilíndrica de 16 mm de diámetro lubricada con estereato de zinc bajo diferentes presiones de compactación (300-700 MPa).

Para estudiar el comportamiento de los gránulos frente a la compactación se realizaron tres tipos de estudios:

1. *Determinación de curvas de compresibilidad.*
2. *Comparación de las curvas de compresibilidad de los polvos de Ti 45, gránulos de Ti 10 y gránulos de Ti 10 con 1 y 5 wt% de alúmina.*
3. *Comparación de las curvas de compresibilidad de los polvos de Ti 45 con los gránulos de Ti 10 y Ti 10 con 1% wt de los diferentes óxidos cerámicos.*

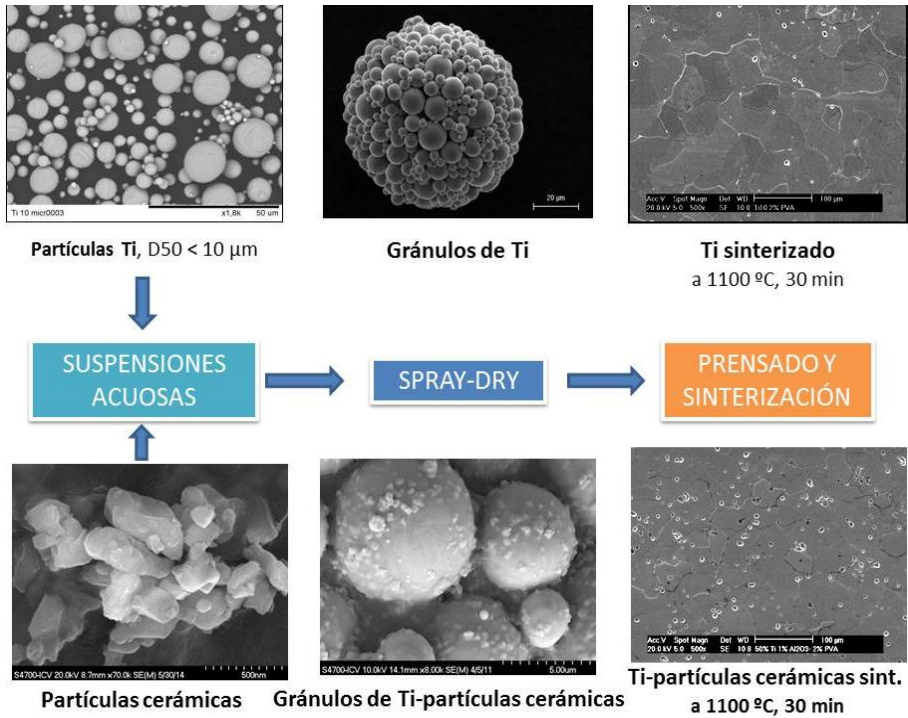


Fig 3.14 (a) Esquema del procesamiento de los polvos obtenidos mediante Spray-Dry. Ruta pulvimetalúrgica convencional, prensado y sinterizado (CPS)

La elección de la presión de compactación se hizo en base a la curva de compresibilidad (densidad relativa (%) frente a la presión de compactación (MPa)) obtenida de los polvos.

La temperatura de sinterización utilizada 1100 °C, se eligió en base a un estudio dilatométrico. Así pues, se sinterizaron tanto las piezas compactadas provenientes de los polvos obtenidos en el proceso de “Spray-Dry” como las obtenidas por el proceso de “Slip Casting” con y sin presión según el ciclo de sinterización representado en la Fig 3.15: 1100°C durante 30 minutos en un horno tubular horizontal de alto vacío de la casa Carbolite Hut15/50/450 ($p < 10^{-4}$ mbar).

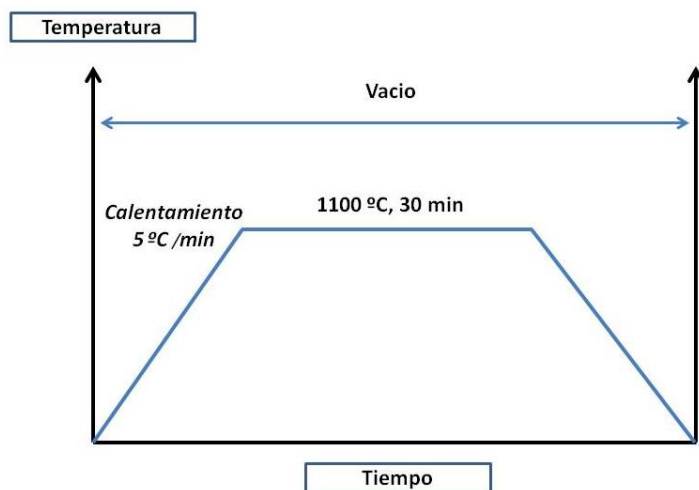


Fig 3.15: Ciclo de sinterización seguido para sinterizar todos los compactos en verde provenientes de los polvos obtenidos en el proceso de “Spray-Dry” como las obtenidas por el proceso de “Slip Casting” con y sin presión

(La consolidación de los gránulos de Ti y Ti con partículas cerámicas mediante prensado y sinterización se realizó en los laboratorios de la Universidad Carlos III de Madrid.

b) Spark plasma sintering (SD-SPS)

La técnica de spark plasma sintering es una técnica pulvimetalúrgica avanzada que se engloba dentro de las denominadas técnicas FAST (Field Assited Sintering Techniques). La tecnología SPS se utiliza para sinterizar/densificar polvos a alta velocidad, siendo posible procesar tanto materiales conductores como no conductores. En general, las temperaturas utilizadas son entre 200 y 500 °C inferiores a las usadas en los métodos convencionales de sinterización. El procesamiento del material (presión, rampas y estabilización de la temperatura) se realiza muy rápido, entre 5 y 25 minutos. Las relativamente bajas temperaturas junto con el corto tiempo de procesamiento permiten tener un control sobre el crecimiento de grano y la microestructura del material.

Se consolidaron los polvos de Ti 45, los gránulos de Ti 10, y los gránulos de Ti 10 con 1 wt % de los diferentes óxidos cerámicos mediante SPS en busca de dos objetivos:

1. *Obtener microestructuras más finas que las obtenidas mediante el procesado convencional CPS.*
2. *Intentar retener las partículas cerámicas dentro de la matriz de Ti evitando así su disolución, con el fin de frenar el crecimiento de grano y controlar mejor su microestructura.*

El SPS es un proceso de sinterización que se caracteriza por la aplicación simultánea de presión uniaxial y corriente continua pulsada. La particularidad de esta técnica radica en que los pulsos de corriente provocan el calentamiento de las partículas mediante el efecto Joule. Este efecto se

produce cuando en un material conductor por el que circula corriente eléctrica parte de la energía cinética de los electrones se transforma en calor, elevando así la temperatura del material. Este efecto se rige por la ley de Joule la cual relaciona el calor generado por la corriente eléctrica con el cuadrado de la intensidad de corriente, el tiempo y la resistencia que opone el material al paso de corriente, como se observa en la siguiente ecuación:

$$Q = I^2 \times R \times t$$

Ecuación 3.6

Esta técnica aplica calor de manera directa sobre el polvo permitiendo alcanzar altas velocidades de calentamiento, disminuyendo los fenómenos de difusión de bajas temperaturas que provocan el engrosamiento de las partículas. En la Fig 3.16 se puede observar el esquema general del proceso SPS.

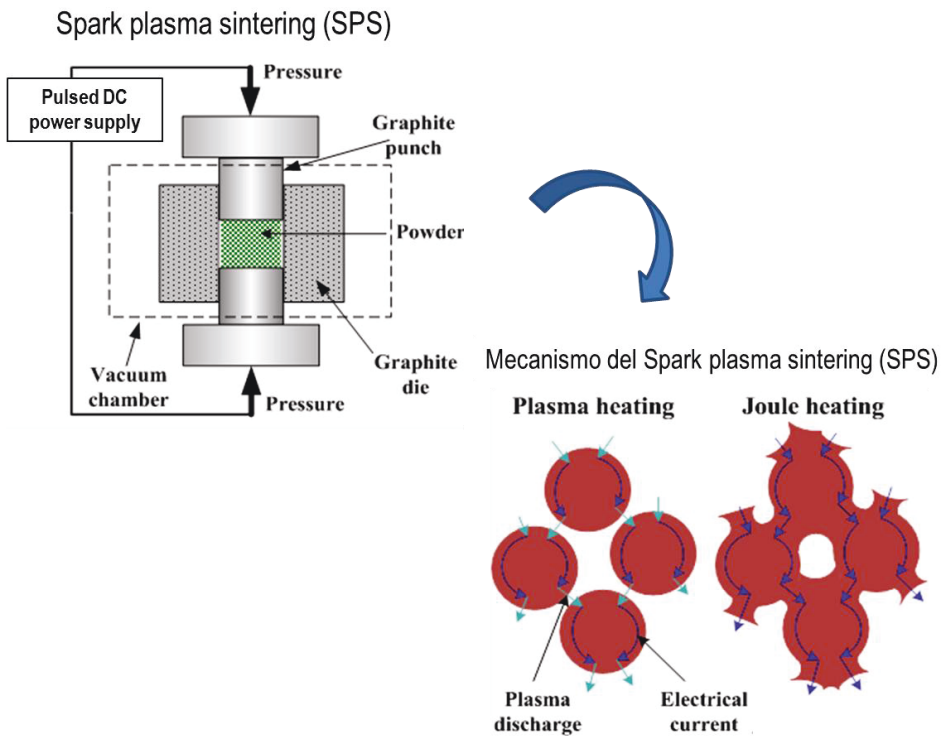


Fig 3.16. Esquema del proceso SPS

La sinterización se llevó a cabo en un equipo Dr. Sinter SPS-1050-CE el cual se muestra en la Fig 3.17 junto con las condiciones de sinterización aplicadas seleccionadas en base a estudios reportados en la bibliografía para sinterizar Ti elemental [9,10].



Condiciones de sinterización:

Temperatura: 900 °C

Presión: 30 MPa

Tiempo: 3 min

Velocidad de calentamiento:

50 °C/min

Fig 3.17. (a) equipo de spark plasma sintering utilizado (Dr. Sinter SPS-1050-CE) y (b) Condiciones de sinterización utilizadas.

(La consolidación de los gránulos de Ti mediante SPS se realizó en los laboratorios del Instituto de Cerámica y Vidrio, ICV, Madrid).

3.6.2. Slip Casting

a) Slip Casting sin presión

La segunda vía de consolidación de suspensiones se realizó mediante la técnica de colaje tanto sin presión como con presión. El “slip casting” es un método de conformado de suspensiones, muy empleado en el procesamiento de materiales cerámicos [11,12]. Este método de conformado se basa en la consolidación de las partículas de la suspensión para formar un compacto tras la eliminación del líquido. La consolidación se logra por filtración del líquido, el cual es eliminado por capilaridad en un molde poroso, normalmente de escayola, quedando las piezas en verde. La técnica de colaje permite obtener piezas con mayor homogeneidad microestructural además de conseguir piezas con geometría compleja y piezas con forma casi definitiva, reduciendo las etapas de mecanizado. Además, normalmente se realiza en agua, con las ventajas que ello conlleva.

Para llevar a cabo el conformado se emplearon moldes de plástico cilíndricos no porosos y un molde de escayola. En primer lugar se pulió la base, asegurando así que estaba limpia y que no presentaba ninguna irregularidad en la superficie. A continuación, se colocaron los moldes de plástico en el molde de escayola y se vierten las suspensiones hasta ocupar la mitad de molde. La estructura porosa de la escayola permite filtrar el agua, por lo que tras 24 horas se obtuvieron piezas sólidas compactas. Las composiciones utilizadas para el proceso de colaje fueron:

- ✓ 50% vol de Ti 10.
- ✓ 50% vol de Ti 10 y 1% Al₂O₃.

En la Fig 3.18 se detalla el procedimiento experimental llevado a cabo para el proceso de “Slip Casting”:

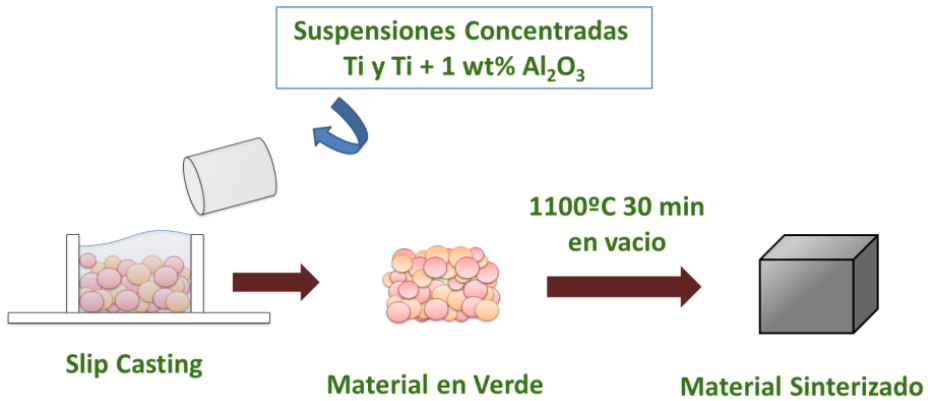


Fig 3.18. Esquema del procesamiento de las suspensiones mediante “Spray-Dry”

Los compactos en verde obtenidos por colaje sin presión fueron sinterizados en un horno tubular horizontal de alto vacío de la casa Carbolite-Hut15/50/450 ($p < 10^{-4}$ mbar). En todos los casos las muestras fueron sinterizadas usando ciclo de sinterización representado en la Fig 3.15: 1100°C durante 30 minutos a fines comparativos con los materiales obtenidos por SD-CPS.

b) Slip Casting con Presión

El conformado de suspensiones mediante colaje con presión presenta ventajas con respecto al proceso de slip casting convencional [13], entre las que destacan:

- (1) La cinética es, al menos, un orden de magnitud superior a la del colaje convencional.
- (2) El proceso es fácilmente automatizable.
- (3) Permite obtener piezas de forma compleja casi final.
- (4) Se pueden obtener piezas de gran tamaño y de gran espesor.
- (5) La uniformidad de la pieza es alta (aunque las densidades en verde son ligeramente inferiores a las obtenidas por colaje).

Este método de procesamiento se emplea comúnmente cuando los polvos de partida empleados son de tamaño submicrónico, cuyo empaquetamiento requiere la aplicación de mayores presiones. El propio carácter submicrónico de los polvos de partida puede dificultar la cinética de filtración, e incluso la uniformidad de la pieza, dado el posible efecto de taponamiento que producen las partículas más finas al migrar y quedar atrapadas en los canales que dejan las partículas gruesas [14].

Se procesaron por slip casting con presión las suspensiones concentradas de Ti con 1% de Al₂O₃ con los diferentes aditivos de estabilización representados en la Tabla 3.7. Para ello se utilizó un molde polimérico poroso con forma cilíndrica para este proceso. Además, fue necesario colocar encima del molde un papel de filtro con pequeño tamaño de poro para evitar las pérdidas de sólido. La presión aplicada durante el proceso fue de 2 bares durante 10 segundos para obtener piezas en verde.

Al igual que los compactos en verde obtenidos por colaje sin presión los materiales en verde obtenidos por colaje con presión fueron sinterizados en un horno tubular horizontal de alto vacío de la casa Carbolite-Hut15/50/450 ($p < 10^{-4}$ mbar). Todas las muestras fueron sinterizadas usando el ciclo de sinterización representado en la Fig 3.15: 1100°C durante 30 minutos a fines comparativos con los materiales obtenidos por SD-CPS y colaje sin presión.

(La consolidación de las suspensiones de Ti mediante “Slip Casting” se realizó en los laboratorios del Instituto de Cerámica y Vidrio, ICV, Madrid, y la consolidación de las suspensiones de Ti mediante “Slip Casting” con presión se realizó en la École Nationale Supérieure de Ceramique Industrielle de Limoges, Francia. El proceso de sinterización se realizó en los laboratorios de la Universidad Carlos III de Madrid)

3.7. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES EN VERDE Y DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS

3.7.1 Densidad en verde

La densidad en verde de los compactos obtenidos por colaje y colaje asistido con presión se determinó por el método de inmersión en mercurio. Esta técnica consiste en medir el empuje que sufre la muestra sumergida en mercurio. Debido a la alta tensión superficial del mercurio se asegura que éste no moja la pieza. Para el cálculo de la densidad se empleó la ecuación 3.7:

$$\rho = \frac{D}{M - S} * \frac{\rho_{Hg}}{\rho_{mat}} * 100 \quad \text{Ecuación 3.7}$$

dónde:

D es la masa en seco del material; M es la masa saturada, es decir, la masa tras sumergir la muestra en Hg; S es la masa sumergida en mercurio, ρ_{Hg} es la densidad del mercurio a temperatura ambiente y ρ_{mat} es la densidad teórica del material.

Por otro lado, la densidad en verde de los materiales obtenidos tras el prensado uniaxial de los gránulos obtenidos en el proceso de “Spray Dry” se calculó mediante dimensiones y masa.

3.7.2 Densidad de los materiales sinterizados

La densidad de los materiales sinterizados obtenidos por colaje con y sin presión se llevó a cabo aplicando el principio de Arquímedes como indican las normas MPlF 42 [15] y por picnometría de helio [5]; el picnómetro empleado fue el modelo Accupyc 1330 de Micrometrics. Para determinar la densidad [g/cm^3] por el método de Arquímedes se utilizó la Ecuación 3.8:

$$\frac{\text{Masa en aire (g)}}{\left(\frac{\text{Masa con laca en aire (g)} - \text{Masa con laca en agua (g)}}{\text{Densidad agua } \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)} \right)} - \left(\frac{\text{Masa con laca en aire (g)} - \text{Masa en aire (g)}}{\text{Densidad laca } \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)} \right) \quad \text{Ecuación 3.8}$$

La densidad del agua a temperatura ambiente es 0,99829 g/cm³ y la densidad de la laca transparente empleada para recubrir las muestras es igual a 1,2 g/cm³.

Por otro lado, también se midió la densidad de los materiales sinterizados obtenidos por ruta pulvimetalúrgica convencional (CPS) mediante dimensiones y por picnometría de helio [5]. El picnómetro empleado también fue el modelo Accupyc 1330 de Micrometrics.

La densidad relativa (ρ_r) de las piezas se obtiene, como se muestra en la **Ecuación 3.9** mediante la cual se obtiene la densidad relativa al dividir el valor de densidad experimental (ρ_{exp}) obtenido en la medida de picnometría entre el valor de la densidad teórica (ρ_{teo}) calculado a partir de la regla de las mezclas (Ecuación 3.10).

$$\rho_r = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{teórica}} \cdot 100 [\%] \quad \text{Ecuación 3.9}$$

$$\rho = f_{vol\ 1} \cdot \rho_1 + f_{vol\ 2} \cdot \rho_2 \quad \text{Ecuación 3.10}$$

dónde:

f_{VOL} es la fracción en volumen del material y ρ es la densidad del material.

Los porcentajes relativos de porosidad residual total (P_T), porosidad cerrada (P_C) y porosidad abierta (P_A) se calcularon respectivamente empleando las Ecuaciones 3.11, 3.12 y 3.13, en función de la densidad de las muestras sinterizadas medida mediante el método de Arquímedes (ρ_{Arq}) y mediante picnometría de helio (ρ_{Pic}):

$$P_T = 100 - \left(\frac{\rho_{Arq}}{\rho_{teórica}} \cdot 100 \right) [\%] \quad \text{Ecuación 3.11}$$

$$P_C = 100 - \left(\frac{\rho_{Pic}}{\rho_{teórica}} \cdot 100 \right) [\%] \quad \text{Ecuación 3.12}$$

$$P_A = P_T - P_C \quad \text{Ecuación 3.13}$$

3.7.3 Estudio de la microestructura

La caracterización microestructural permite conocer las fases presentes en el material y su distribución. Puesto que el objetivo de la tesis es la obtención de microestructuras más finas con partículas de segunda fase bien dispersas en la matriz de Ti y que dichos materiales posean una mejora en las propiedades mecánicas mediante la disminución del tamaño de grano, el estudio microestructural se hace especialmente relevante.

Para observar las muestras sinterizadas fue necesario prepararlas siguiendo una ruta metalográfica convencional para el titanio [16], que consta de corte transversal de una sección, embutido en resina, desbaste con lijas de carburo de silicio de granulometría decreciente (180, 320, 600 y 1000) y pulido con gel de sílice. Las características microestructurales fueron resaltadas mediante el ataque Kroll (1-3 ml HF, 2-6 ml HNO₃ y 100 ml de agua) [17].

Por lo tanto, el estudio de la microestructura de las piezas sinterizadas obtenidas por colaje con y sin presión, prensado y sinterización convencional (CPS) y SPS, así como los polvos obtenidos en el proceso de “Spray-Dry” se llevó a cabo mediante:

- a) Microscopía óptica (LOM, light optical microscopy). Mediante un microscopio óptico con una cámara de alta resolución acoplada (*Olimpus modelo GX71*), que permite tomar imágenes a distintos aumentos. Se ha utilizado para estudiar la microestructura y para evaluar el tamaño de grano de los materiales sinterizados. El tamaño de grano se midió mediante análisis de imagen asistido por ordenador. Las imágenes obtenidas mediante óptica se transformaron a escala de grises y se ajustaron los valores de brillo y contraste para mejorar la identificación de los bordes de grano. Mediante el software de análisis de imagen “*Image Pro-Plus*” se identifican cada uno de los granos y se obtiene una distribución media del tamaño de grano. Para ello se realizó el análisis de cada material sinterizado usando tres micrografías de cada muestra, en el que se analizaron entre 250 a 400 granos para establecer el diámetro de grano medio.
- b) Microscopía electrónica de barrido (SEM). El microscopio electrónico de barrido utilizado fue un Philips XL-30, con emisión termoiónica gracias a un filamento de wolframio, utilizando un potencial acelerador de 20 KV. Este equipo está provisto de un analizador EDAX DX-4 de espectroscopia de energía de rayos X dispersados (EDS) que permite el análisis semi-cuantitativo de la composición química.
- c) Microscopía electrónica de transmisión (TEM, transmission electron microscopy). Se ha utilizado principalmente para estudiar la presencia de partículas de óxidos cerámicos en los bordes de grano en los materiales de base Ti. El TEM utilizado es un Jeol 2100, con portamuestras de doble giro ± 25 grados, cuenta con una cámara digital Orius de Gatan (2 Mpixel x 2 Mpixel) y sonda de EDX de Oxford Link. Las muestras analizadas presentaban geometría circular con 3 mm de diámetro y 100 μm de espesor. Se prepararon mediante desbaste con lijas de carburo de silicio de granulometría decreciente (180, 320, 600 y 1000) y electropulidas utilizando una solución de 40 ml de ácido perclórico, 20 ml de ácido hidroclicórico, 360ml de alcohol butílico y 580 ml de metanol. Las condiciones de electropulido fueron 40 V y a una temperatura de 20 °C durante 30 segundos.

3.7.4 Difracción de Rayos X

Para identificar las fases cristalinas presentes así como conocer los parámetros de red tanto del polvo de partida como de los materiales sinterizados de Ti y Ti con partículas de óxidos cerámicos se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX).

El equipo de DRX utilizado ha sido un difractómetro *Philips X'PERT*, que utiliza el método de dispersión de ángulos. Para la adquisición y tratamiento de datos se utilizó el software HighScore. Se trabaja con una longitud de onda fija utilizando un haz de rayos X monocromado (en este caso se ha empleado radiación $K\alpha$ de Cu, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) y se miden los ángulos de difracción (θ) en

concordancia con la ley de Bragg. El difractómetro tiene una configuración geométrica de Bragg-Brentano y las medidas se llevan a cabo mientras la probeta y el detector giran con una velocidad angular Θ y 2Θ respectivamente, y el tubo de rayos X permanece fijo. Las medidas se realizaron en condiciones de tensión de 40 kV y de intensidad de 40 mA, con un paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de paso de 2,4 s. Para la identificación de los picos de difracción los difractogramas obtenidos se comparan con patrones disponibles en la base de datos PCPDFWIN.

3.7.5 Dureza

La dureza de todos los materiales sinterizados fue medida empleando un durómetro de la casa Wilson Wolpert modelo universal hardness digitestor 930. Se utilizó la escala Vickers (HV 30), la cual emplea una carga de indentación de 30 kgf/mm². El indentador utilizado es un diamante de forma piramidal de ángulo entre caras opuestas de 136° de acuerdo con el estándar ISO 146. La medida se realiza bajo los estándares de la norma ASTM E 92 [18] para caracterizar materiales metálicos y MPIF 43 [19] para evaluar la dureza en materiales pulvimetalúrgicos.

(La caracterización de los materiales en verde y sinterizados de Ti y Ti con partículas cerámicas se realizó en los laboratorios de la Universidad Carlos III de Madrid.)

3.7.6 Espectroscopia mecánica

Las medidas dinámicas u oscilatorias están cobrando un interés creciente debido a que permiten caracterizar las propiedades viscosas y elásticas del material. En este tipo de experimentos la deformación aplicada varía sinusoidalmente con el tiempo. Gracias a la técnica de espectroscopia mecánica (EM) se ha estudiado la influencia de diversas características microestructurales y composicionales de los materiales de Ti y Ti con óxidos cerámicos en su respuesta mecánica, concretamente se ha estudiado la fricción interna (capacidad de amortiguamiento) de los materiales en función de la temperatura. La EM consiste en exponer un material a una pequeña deformación elástica periódica. La deformación puede ser por tensión, compresión o flexión pero las deformaciones torsionales son las más prácticas porque tienden a producir una respuesta lineal más fácilmente. En otras palabras, la deformación se puede describir como una función lineal de la fuerza aplicada o tensión.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

Ecuación 3.14

El coeficiente E es una constante llamada módulo elástico y depende del tipo de tensión aplicada y del material. La inversa de E se denomina “compliance” y se la representa con J ($J = 1/E$). El módulo se mide en función de la frecuencia de la deformación y/o de la temperatura del experimento. El módulo es generalmente un número complejo, porque cuando la tensión aplicada es sinusoidal (se aplica una sola frecuencia en función del tiempo) la deformación puede retrasarse en el tiempo. Este retraso temporal de la respuesta del material a una tensión (o deformación) se denomina relajación y es una característica propia de los materiales anaelásticos.

La relajación anelástica es un reflejo de la disipación de la energía mecánica en el seno del material, debida a procesos microestructurales. Así, el comportamiento anelástico es en realidad un comportamiento viscoelástico, en el cual la parte viscosa del proceso conlleva la disipación en forma de calor de la energía mecánica suministrada al material. Expresando el fenómeno de FI en forma matemática, si a un material anelástico se le aplica una tensión periódica con frecuencia ω y amplitud σ_0 (Ecuación 3.15).

$$\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t) \quad \text{Ecuación 3.15}$$

entonces la respuesta (es decir, la deformación resultante ϵ), será también periódica y de la misma frecuencia angular ω ($\omega = 2\pi f$, donde f es la frecuencia de excitación) que la de la tensión aplicada, aunque tendrá un desfase en el tiempo debido a la no instantaneidad de la respuesta (Ecuación 3.16), es decir:

$$\epsilon = \epsilon_0 \cos(\omega t + \phi) \quad \text{Ecuación 3.16}$$

dónde ϵ_0 es la amplitud correspondiente a la deformación (Fig 3.19 (a)). Así, se define el valor de FI como la tangente del desfase entre la tensión aplicada σ y la deformación ϵ resultante, es decir $Q^{-1} = \tan \phi$. Realizando el cociente entre los valores instantáneos de tensión σ_0 y deformación ϵ_0 se obtiene el módulo elástico dinámico E^* , como se aprecia en la Fig 3.19 (b). El módulo elástico total será la suma de la componente elástica más la componentes viscosa (Ecuación 3.17). *El módulo elástico está asociado con la energía almacenada en el material mientras que el módulo viscoso, está asociado con la energía disipada por el material.*

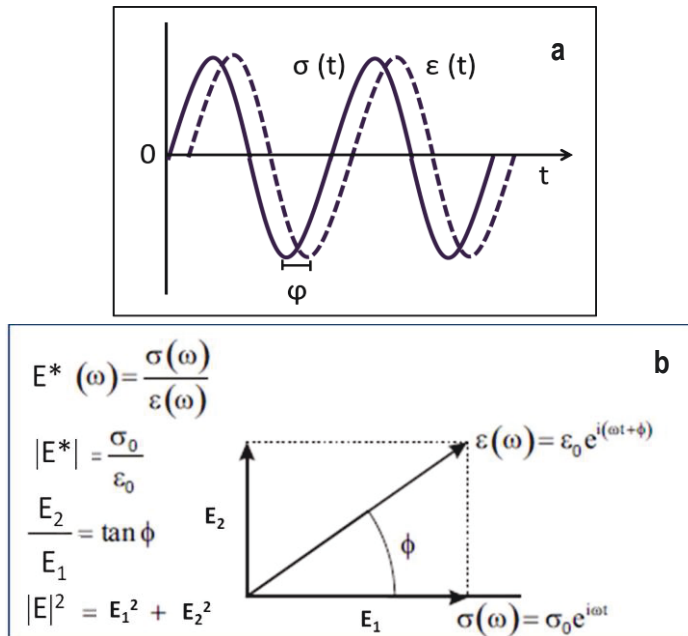


Fig 3.19. (a) desfase que presenta la deformación con respecto a la tensión aplicada en función del tiempo cuando existe disipación de energía y (b) diagrama fasorial de EM

$$\frac{\sigma^*}{\gamma^*} = E^* = E' + iE''$$

Ecuación 3.17

donde E^* recibe el nombre de módulo complejo o dinámico, el cual es el módulo del vector obtenido como la suma de las contribuciones de los módulos elástico (E') y viscoso (E'').

La diferencia principal entre la elasticidad y la anelasticidad radica en el modo en el que la muestra alcanza el equilibrio tras la aplicación de una tensión. La elasticidad se rige por la ley de Hooke, $\sigma = E\varepsilon$, la cual expresa una relación lineal entre tensión (σ) y deformación (ε) en un material elástico ideal; en esta ecuación hay implícitos tres postulados:

1. Para cada valor de σ hay un único valor de equilibrio ε y es reversible; una vez que se retira el esfuerzo la deformación se recupera totalmente.
2. ε de equilibrio depende linealmente de σ
3. El valor de equilibrio se alcanza instantáneamente.

En el caso de la deformación anelástica no cumple el tercer postulado de la ley de Hooke, el equilibrio no se alcanza instantáneamente. Esto ocurre cuando la aplicación del esfuerzo provoca un cambio en el interior del material y las variables internas tardan un tiempo t en reordenarse y alcanzar su posición de equilibrio, lo que se llama **tiempo de relajación**. La relajación anelástica también conocida como mechanical loss o fricción interna, es una cantidad adimensional y se simboliza como Q^{-1} , $\tan\phi$, o IF , y es la relación entre la de energía disipada por ciclo, respecto de la energía elástica total, al hacer oscilar un material en forma periódica. Esta técnica permite identificar y caracterizar procesos microestructurales. Así, la medida de Q^{-1} y del módulo elástico dinámico (E) del material en función de la temperatura o de la frecuencia mecánica de excitación, constituyen la técnica denominada espectroscopia mecánica.

Las principales causas que generan fenómenos observables por la técnica son:

- Defectos puntuales: vacancias, átomos intersticiales y átomos sustitucionales.
- Defectos lineales: dislocaciones.
- Defectos superficiales: bordes de grano.
- Transformaciones de fase: martensíticas, ferroeléctricas, precipitación, etc.

Tras el ensayo de EM se obtiene un espectro en el que está representada la evolución de la FI con la temperatura del ensayo. Cada pico en el espectro corresponderá con un mecanismo de relajación, ya que una de las características de FI es que está relacionada directamente con el número y el tipo de unidades móviles microestructurales en el interior del material y con el tipo específico de movimiento generado, es decir, si varios mecanismos de relajación son activados el espectro presentará varios picos donde cada uno de ellos muestra información microestructral. La aparición de un pico de relajación siempre vendrá acompañada de una caída en el módulo elástico como muestra la Fig 3.20. Si la tensión inducida es gobernada por un solo tiempo de relajación τ , la FI será función de $\omega = 2\pi f$ y presentara la forma de un pico de Debye (Fig 3.20) [20]:

$$\tan \varphi(\omega) = \left(\frac{\Delta}{\sqrt{1+\Delta}} \cdot \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \right)$$

Ecuación 3.18

dónde: Δ es $J(\omega)/J_u$, la altura del pico es aproximadamente $\Delta/2$ para $\Delta \ll 1$. El máximo del pico se obtiene para $\omega\tau=1$ por lo que la posición medida del pico de Debye produce inmediatamente un tiempo de relajación $\tau = 1/\omega_{\max}$ para una temperatura fija.

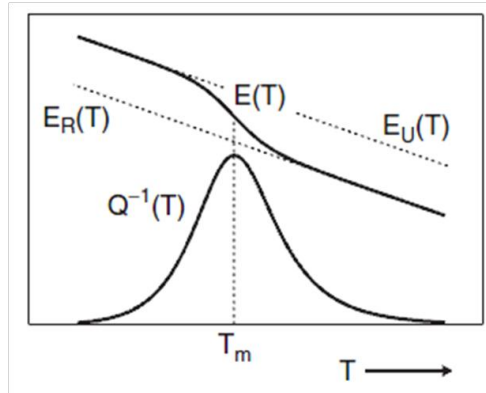


Fig 3.20. Módulo dinámico E^* y la fricción interna Q^{-1} de un sólido anelástico estándar: en función de la temperatura a una frecuencia constante

Si la relajación está térmicamente activada, el tiempo de relajación seguirá una ecuación tipo Arrhenius (Ecuación 3.19):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{H_{act}}{K_B T}\right)$$

Ecuación 3.19

dónde; H_{act} es la energía de activación y τ_0 denota el tiempo límite de relajación. La H_{act} y el τ se obtienen de los ensayos de FI realizados en condiciones isotérmicas para varias temperaturas en función de la frecuencia. Tras obtener los espectros se representa el tiempo de relajación ($\tau = f^{-1}$) en función de la inversa de la temperatura y tomando logaritmos en la Ecuación 3.19 obtenemos la H_{act} de la pendiente y el τ_0 de la ordenada en el origen.

La EM constituye una poderosa herramienta para el estudio de metales y aleaciones metálicas mediante la interacción de solutos intersticiales con la matriz del metal, proporcionando información exacta sobre los mecanismos de movilidad atómica y concentración de esos elementos intersticiales [21].

Los procesos de relajación en el material dependen de la temperatura y de la frecuencia, las medidas de FI son realizadas en diferentes tipos de equipos. Para estudiar los materiales de Ti y Ti con partículas cerámicas se ha utilizado el sistema de libre vibración también conocidos como **“free-free vibrating reed”** utilizado para estudiar la FI a altas frecuencias (10^3 - 10^4 Hz) y el **péndulo invertido de torsión** para estudiar la FI a bajas frecuencias (0,001-10Hz). El rango de temperaturas es 80-800K para el de alta frecuencia y 300-1800 K para bajas frecuencias.

Los sistemas de libre vibración miden con mayor exactitud el E, ya que permiten medir bajas FI. El método consiste en suspender un material entre dos pares de finos alambres, y mediante un electrodo colocado encima del material se excita para que el material oscile a su frecuencia de resonancia, tras retirar esta frecuencia se observan las oscilaciones en decaimiento libre (Fig 3.21 (a) y (b)). La FI se relaciona directamente (mediante el factor $1/\pi$) con la cantidad adimensional δ llamado decremento logarítmico, representando el log de la relación de amplitudes A_n y A_{n+1} de dos vibraciones sucesivas (Fig 3.21 (c)).

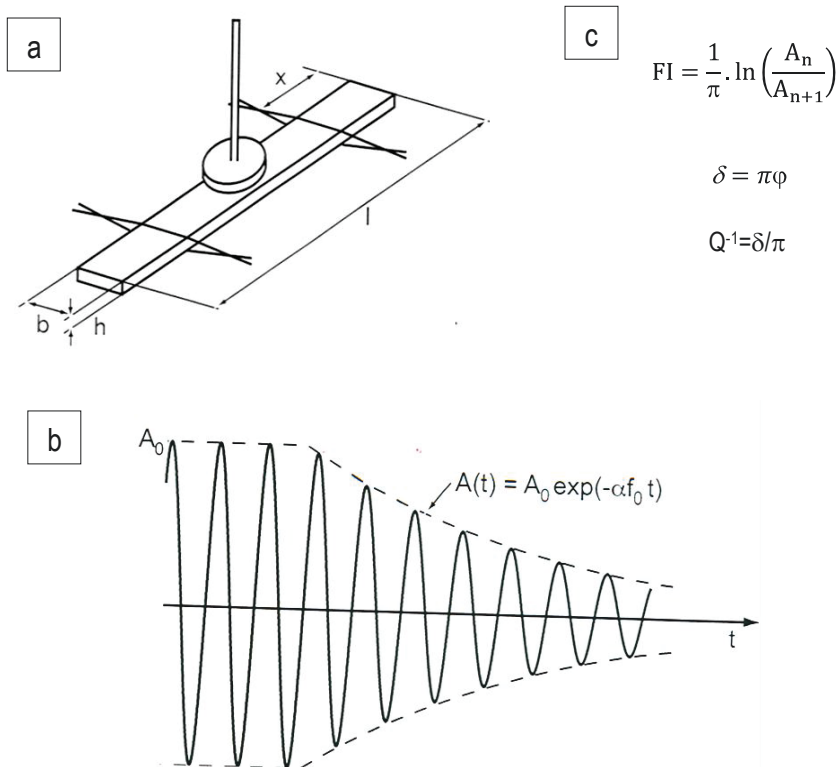


Fig 3.21. (a)Esquema del sistema “free-free vibrating reed” y (b) decaimiento libre de las vibraciones después de retirar la fuerza de excitación. (c) FI puede ser calculada mediante el decremento logarítmico δ

Por otro lado se ha utilizado el *péndulo invertido de torsión* de baja frecuencia como el mostrado en la Fig 3.22. El funcionamiento es simple, la muestra se sujeta en el centro del péndulo y se le aplica una tensión, las oscilaciones son detectadas por un láser, un espejo y un fotodetector. Todas las partes del equipo excepto el láser y el fotodetector están en vacío (10^{-5} mmbar).

Los ensayos se realizaron a piezas sinterizadas de Ti 45 procesadas por pulvimetalurgia (PM) y piezas de Ti 10 y Ti 10 con los diferentes óxidos cerámicos procesadas por combinación de técnicas coloidales y pulvimetalúrgicas (SD-CPS). Las piezas sinterizadas de dimensiones 30x3x1 mm fueron sometidas a varios estudios:

- a) Estudio de la influencia del tamaño de grano del material mediante la evaluación de la fricción interna.
- b) Estudio de la influencia de los diferentes óxidos introducidos en el material procesado por CPS mediante ensayos de fricción interna.
- c) Estudio de la influencia del contenido en intersticiales en la fricción interna.

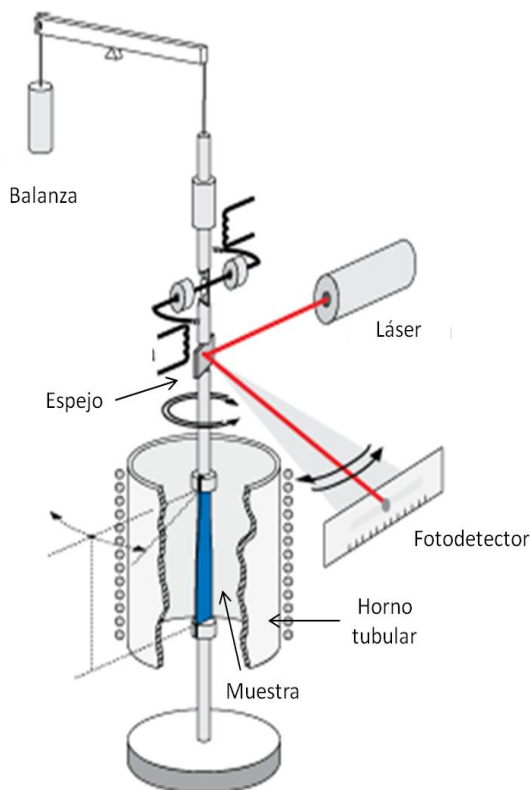


Fig 3.22. Esquema del péndulo invertido de torsión utilizado para realizar los ensayos de espectroscopia mecánica

(Los ensayos de espectroscopia mecánica de los materiales de Ti y Ti con partículas cerámicas se realizaron en los laboratorios de la Escuela Politecnica Federal de Lausana, Suiza, bajo la dirección del Dr. Daniele Mari).

3.8. COMPORTAMIENTO A OXIDACIÓN

Una de las características que hacen especial al Ti es su resistencia a la oxidación a altas temperaturas [22]. Para evaluar el comportamiento a oxidación frente a la temperatura de los materiales de Ti obtenidos por pulvimetalurgia y mediante SD-CPS se procedió a realizar ensayos de oxidación sobre materiales de Ti y Ti con partículas de Al_2O_3 , con el fin de evaluar la influencia de la adición de las partículas cerámicas en los materiales. Para ello se realizó el estudio en un

horno tipo mufla con atmósfera de aire estático. Para el estudio de la cinética de oxidación las muestras se sometieron a 500°C durante diferentes tiempos de exposición: 1, 5, 10, 24 horas. Tras finalizar el ensayo se caracterizaron las muestras mediante análisis de DRX, medición del contenido de oxígeno de las muestras con el detector LECO TCH 500, medición de la variación de masa y estudio microestructural mediante SEM.

(Los ensayos de oxidación de las piezas de Ti y Ti con partículas cerámicas se realizó en los laboratorios de la Universidad Carlos III de Madrid.)

3.9. REFERENCIAS

- 1 S.Shukla, S.Seal. "Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilization in zirconia. *International materials reviews* 50, p. 45-64, 2005.
- 2 M.Mamivand, M.A.Zaeem, H.Kadiri, L.Q.Chen. "Phase field modeling of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in zirconia". *Acta materialia*. Vol. 61, p. 5223–5235, 2013.
- 3 ASTM B 822, "Standard test method for particle size distribution of metal powders and related compounds by light scattering", 2002.
- 4 ASTM E 1409, "Standard Test Method for determination of oxygen in titanium and titanium alloys by the inert gas fusion technique", 1997.
- 5 ASTM B 923, "Standard test method for metal powder skeletal density by helium or nitrogen picnometry", 2002.
- 6 ASTM B922-10,"Standard Test Method for Metal Powder Specific Surface Area by Physical Adsorption", 2002.
- 7 P.Bowen, J.Sheng, and N.Jongen. "Particle size distribution measurement of anisotropic - Particles cylinders and platelets - Practical examples". *Powder technology*. Vol. 128 (2-3): p. 256-261, 2002.
- 8 G.Bertrand, P.Roy, C.Filiatre and C.Coddet. "Spray-dried ceramic powders: A quantitative correlation between slurry characteristics and shapes of the granules". *Chemical Engineering Science*. Vol. 60, p. 95-102, 2005.
- 9 W.H.Yin, F.Xu, O.Ertorer, Z.Pan, X.Y.Zhang, L.J.Kecskes, E.J.Lavernia and Q.Wei. "Mechanical behavior of microstructure engineered multi-length-scale titanium over a wide range of strain rates". *Acta Mater*. Vol. 61, p. 3781-3798, 2013.
- 10 M.Wen, C.Wen, P.Hodgson and Y.Li. "Fabrication of Ti-Nb-Ag alloy via powder metallurgy for biomedical applications". *Mater design*. Vol. 56, p. 629-634, 2014.
- 11 D.S.Adcock and I.C.McDowall. "The Mechanism of filter Pressing and Slip Casting". *J. Am. Ceram. Soc*. Vol. 40 (10), p. 355-362, 1957.
- 12 F.M.Tiller and C.D.Tsai. "Theory of Filtration of Ceramics: I. Slip Casting". *J. Am. Ceram. Soc*. Vol. 69 (12), p. 882-887, 1986.
- 13 S.Schaffoner, G.C.Aneziris. "Pressure slip casting of coarse grain oxide ceramics". *Ceramics International*. Vol. 38, p. 417–422, 2012.
- 14 J.Holly, D.Hampton, S.B.Savage and R.A.L. Drew. "Experimental Analysis of Fine Particle Migration during Ceramic Filtration Processes". *J. Am. Ceram. Soc*. Vol. 75 (10), p. 2726-2732, 1992.

- 15 MPIF, "Standard 42, method for determination of density of compacted or sintered metal powder products", metal powder industries federation, 1986.
- 16 Struers application notes, "metallographic preparation of titanium", 2002.
- 17 ASTM E 407, "standard test method for microetching metals and alloys", 1999.
- 18 ASTM E 92, "Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials", 2003.
- 19 MPIF Standard 43. Standard test method for metal powder and PM products in determination of hardness of powder metallurgy products, 1992.
- 20 Internal Friction in Metallic Materials - A Handbook - M. Blanter, et al. Springer, 2007, p. 4-11.
- 21 D.Mari. "Understanding the mechanical properties of hardmetals through mechanical Spectroscopy". Materials Science and Engineering: A. Vol. 521–522, p. 322–328, 2009.
- 22 K.V.S.Srinadh and V. Singh, V. "Oxidation behaviour of the near α -titanium alloy IMI 834". Bull Mater Sci. Vol. 27, p. 347-354, 2004.

Capítulo

4

Mejora del procesamiento del Ti mediante SD-CPS

4.1. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO QUÍMICO-FÍSICO DE LOS POLVOS DE Ti EN MEDIO ACUOSO (ESTUDIO ELECTROKINÉTICO).....	108
4.2. CARACTERIZACIÓN REOLOGICA	112
4.3 OBTENCIÓN DE GRÁNULOS DE Ti 10 MEDIANTE EL PROCESO DE “SPRAY DRY”	114
4.4. PROCESAMIENTO DE LOS POLVOS DE Ti MEDIANTE RUTA PULVIMETALURGICA CONVENCIONAL (PRENSADO Y SINTERIZACIÓN, CPS)	116
4.4.1 Prensado uniaxial en frío	116
4.4.2 Análisis térmico: Análisis dilatométrico	118
4.4.3 Análisis térmico: Análisis térmico diferencial-termogravimetría (ATD-TG)	119
4.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS	120
4.6 ESPECTROSCOPIA MÉCANICA: ESTUDIO DE LOS MECANISMOS MICROSCÓPICOS DE MOVILIDAD DE DEFECTOS QUE CONTROLAN LOS PROCESOS DE DEFORMACIÓN	125
4.7 CONCLUSIONES PARCIALES	131
4.8 REFERENCIAS	132

Capítulo 4

En este capítulo se recogen los resultados relativos a la obtención de suspensiones acuosas concentradas y estables de partículas de Ti de pequeño tamaño obtenidas mediante procesamiento coloidal, consolidación de las suspensiones concentradas de Ti mediante el proceso de atomización por “spray-dry” (SD) y procesamiento de los gránulos obtenidos a través de una ruta pulvimetalurgica convencional (prensado uniaxial y sinterización, (PS)). Por último, se comparan los materiales obtenidos mediante procesamiento de los polvos de Ti elemental por ruta pulvimetalurgica (PS) con los obtenidos mediante la combinación de técnicas coloidales y pulvimetalurgicas (SD-CPS).

4.1. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO QUÍMICO-FÍSICO DE LOS POLVOS DE Ti EN MEDIO ACUOSO (ESTUDIO ELECTROKINÉTICO)

Mediante el control de la coloide química de los polvos de Ti en medio acuoso podremos diseñar suspensiones concentradas y homogéneas con las partículas de Ti totalmente dispersas en el medio. Para ello, se hace especialmente necesario determinar el comportamiento superficial de los materiales y establecer las condiciones de máxima dispersión entre partículas.

La medida normalizada del potencial zeta (ζ) lleva asociada la preparación de suspensiones en un medio electrolítico tamponado, fijando así la fuerza iónica del medio y evitando que la presencia de otras diferentes especies en disolución, como los agentes modificadores de pH, altere la medida de movilidad de las partículas. La elección del medio no es trivial y hay que tener en cuenta los posibles efectos que puedan tener los electrolitos sobre las partículas. En primer lugar, se estudió el polvo de Ti 45. Para ello, se realizaron estudios de potencial zeta en función del pH con diferentes electrolitos y diferentes concentraciones de contenido en sólidos. En la Fig 4.1 se representa la evolución del potencial zeta frente al pH, utilizando NH_4NO_3 y KNO_3 como electrolitos, ambos con concentración de 10^{-2} M. Como agentes modificadores de pH se utilizaron NH_3 y HNO_3 para NH_4NO_3 ; HNO_3 y HTMA para el KNO_3 . Se ha utilizado NH_4NO_3 para dos concentraciones diferentes de polvo de Ti (0,1 y 1 g/l). Se puede observar en primer lugar que las suspensiones con NH_4NO_3 como electrolito no presentan punto isoeléctrico (PIE) mientras que la suspensión con KNO_3 presenta un PIE en torno a un $\text{pH}=3,5-4$. Este valor está de acuerdo con los valores que se reportan habitualmente en la bibliografía para especies oxídicas como el óxido de Ti (TiO_2) [1] que se encuentra en torno a un $\text{pH}=3,5-8$, el cual se ve influenciado por el tamaño de partícula y la fase cristalográfica; para especies no oxídicas en agua como el TiC [2] el PIE se encuentra entre $\text{pH}=3-4$. El aumento de la concentración de sólidos (Ti) no debe afectar al comportamiento coloidal de la suspensión. Se han utilizado dos concentraciones diferentes de sólidos ($[\text{Ti}]$; 0,1 y 1 g/l) con el fin de comprobar el comportamiento anómalo del Ti cuando se utiliza NH_4NO_3 . La diferencia de comportamiento entre las dos curvas obtenidas utilizando ambas sales se puede atribuir al efecto de los iones amonio sobre la actividad superficial. La presencia de iones amonio retrasa la aparición del PIE; a $\text{pH}=9$ aparece el equilibrio ácido-base del NH_3 ($\text{NH}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$), que parece estar relacionado con el cambio de tendencia en las curvas de potencial zeta medidas en NH_4NO_3 . De hecho se puede observar una diferencia apreciable en los valores de potencial zeta en las suspensiones con diferente contenido en sólidos para pH comprendido entre 6 y 9, mientras que el resto de la curva coincide plenamente.

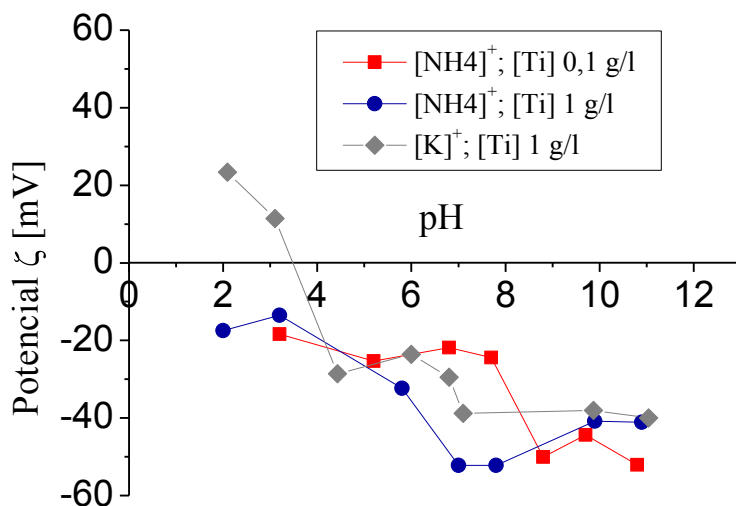


Fig 4.1. Potencial Zeta frente al pH para suspensiones de Ti 45 con NH_4NO_3 y KNO_3 como electrolitos y diferente contenido en sólidos

Por lo tanto, el cambio de tendencia de la carga superficial del Ti 45 se aprecia a pH mayores de 9, cuando la especie estable en el equilibrio de amonio es NH_4^+ . Este cambio es más visible cuanto mayor es el contenido en sólidos de la suspensión, es decir, cuanto mayor es la superficie específica activa. A la vista de estos resultados, para las posteriores medidas de potencial zeta se empleó KNO_3 (10^{-2}) como medio electrolítico y HTMA como base para preparar suspensiones a pH básico, con el propósito de evitar posibles interferencias del amonio en el estudio de la superficie del polvo de Ti.

Estos primeros ensayos, que definen el comportamiento superficial del polvo esférico de Ti 45 en medio acuoso nos servirán como punto de partida para evaluar el comportamiento químico-físico del polvo de Ti 10, que es el que se utilizará en este trabajo de investigación. Como se ha dicho anteriormente, al tener menor tamaño de partícula el Ti10 presenta mayor superficie específica, Tabla 3.1 y por lo tanto el comportamiento superficial del polvo de Ti 10 puede variar considerablemente. Por otra parte, para comprobar las posibles especies superficiales presentes en polvo de Ti 10 comercial se realizó un análisis mediante espectroscopia de infrarrojo (IR). En la Fig 4.2 se puede observar el espectro de IR realizado al polvo de Ti 10, en el se aprecia que además de los grupos formados por la adsorción de grupos hidroxilos, el espectro muestra bandas que pueden corresponderse con la presencia de un compuesto orgánico (a 2854, 1633, 1457, 1379 y 1054 cm^{-1}), además de bandas que denotan la presencia de especies nitruradas (3420 y 1730 cm^{-1}). El espectro de IR muestra la posible presencia de especies nitruradas en la superficie del polvo, que a pH ácido pueden dar lugar a especies superficiales como $-\text{Ti}-\text{NH}^+$, y retrasar la aparición del punto isoelectrico. Además la presencia de compuestos orgánicos, como lubricantes o aditivos de prensado, es habitual en este tipo de polvo. Estos aditivos pueden ser de tipo aniónico y favorecer también la aparición de cargas negativas superficiales.

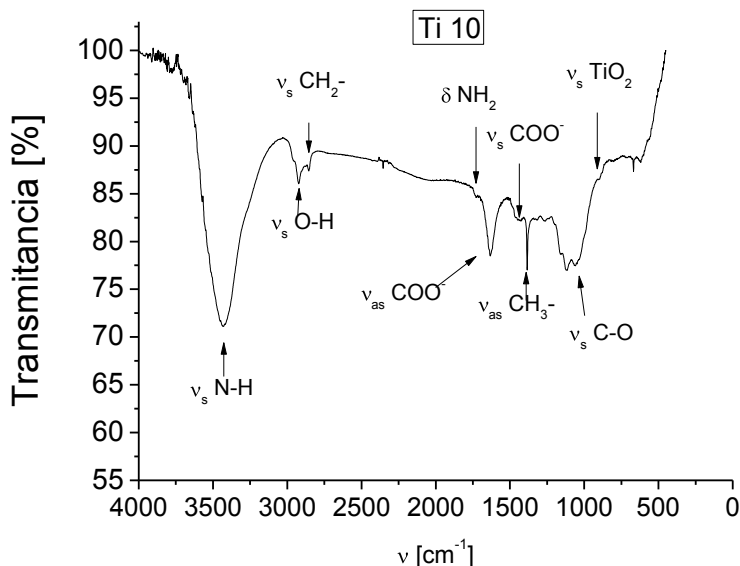


Fig 4.2. Espectro infrarrojo de Ti 10 comercial

Así pues, es fundamental establecer las condiciones óptimas para obtener la máxima estabilidad de la suspensión de Ti 10 con las partículas totalmente dispersas. Para ello, se realizaron medidas de potencial zeta en función del pH con el fin de seleccionar el rango de pH de trabajo más adecuado y estudiar su comportamiento en agua. Los resultados obtenidos son comparados con las suspensiones del polvo de Ti 45 (con KNO_3 como electrolito) caracterizada anteriormente para establecer similitudes y diferencias.

En la Fig 4.3 se muestra el potencial zeta medido frente al pH para las suspensiones de ambos polvos junto a la curva del TiO_2 . Se ha utilizado como electrolito KNO_3 (10^{-2} M) y una concentración de sólidos de 1 g/l para ambos polvos. En la gráfica, la curva del polvo de Ti 45 muestra un PIE de $\text{pH}=3,5$. A pH inferior a 3,5 la superficie tiene una carga neta positiva cuyo valor absoluto aumenta al disminuir el pH, mientras que a pH superior a 3,5 la carga superficial es negativa y también aumenta en valor absoluto. Sin embargo, el Ti 10 no muestra PIE para los valores de pH estudiados y su potencial zeta es negativo en todo el rango. La curva de TiO_2 que se representa a modo de comparativa muestra un PIE en 4,1 por debajo del cual la variación del potencial es prácticamente lineal aumentando en valor absoluto con el pH.

El Ti 45 sigue una tendencia similar a la que presenta el TiO_2 , mientras que el Ti 10 presenta un comportamiento diferente. La variación del PIE está relacionada con la pasivación superficial: cuanto mayor es el grado de oxidación de la superficie de Ti, el PIE se desplaza a valores más cercanos al PIE del TiO_2 . En el caso del Ti 45, su PIE está cercano al del TiO_2 , por lo que puede considerarse que la superficie de la partícula se encuentra casi totalmente pasivada, es decir en forma de óxido/hidróxido. Por otra parte, el TiO_2 presenta un potencial zeta mayor en valor absoluto para valores de pH por encima del PIE (pH mayores de 4), lo cual quiere decir que la superficie del

TiO₂ presenta una mayor afinidad protónica que la del Ti. Por el contrario, ambos polvos de Ti tienen mayores potenciales zeta en valor absoluto que el polvo de TiO₂ para pH por encima de 4. Además hay que considerar el hecho de que el Ti 10 que tiene mayor superficie específica que el polvo de Ti 45, no presente PIE. Por otro lado, se puede observar que ambas suspensiones de Ti presentan un comportamiento estable y similar en torno a pH 6-10, donde el potencial zeta para el Ti 10 alcanza valores en torno a -22mV y el potencial zeta para el Ti 45 presenta un valor elevado cercano a -40mV. Bajo estas condiciones se pueden obtener suspensiones estables con alto contenido en sólidos. No obstante, las suspensiones pueden desestabilizarse si se produce algún cambio en el medio si el único control es mediante el pH (control electroestático), por lo tanto se requiere el uso de dispersantes, los cuales proporcionan una estabilización adicional (control estérico) y con ello se asegura una alta estabilidad de las suspensiones.

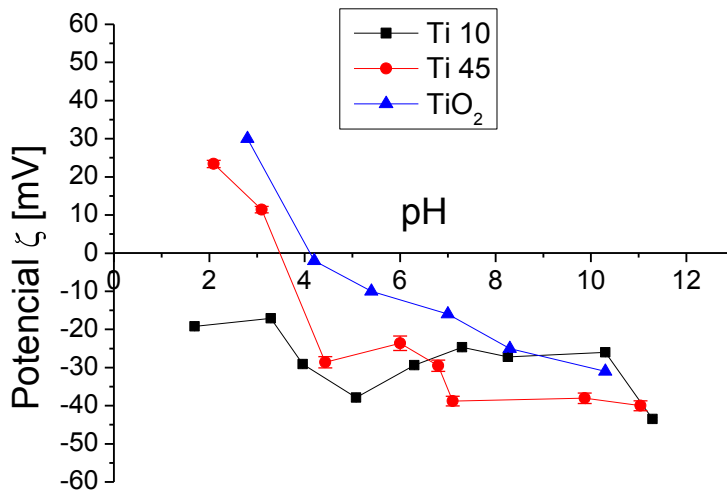


Fig 4.3. Potencial zeta frente a pH de las suspensiones de los polvos de Ti 45 y Ti 10

Para determinar la cantidad óptima de dispersante en función del polvo utilizado, se prepararon suspensiones de Ti 10 y Ti 45 a pH=10 y se estudió la evolución del potencial zeta en función de la cantidad de PAA adicionado (en wt.% respecto al contenido de Ti). En la Fig 4.4 se muestra la curva obtenida tras el ensayo. En ella se puede observar como el Ti 10 absorbe rápidamente el PAA en su superficie. Sin embargo, a partir de 0,1 wt.% de PAA no parece haber un cambio efectivo en el potencial zeta de las partículas. En el caso del Ti 45 el efecto de la adición de PAA es menos evidente, ya que la suspensión a pH 10 presenta valores similares de potencial comparado con la curva de Ti 45 sin dispersante (Fig 4.3). Así pues, adiciones del 1% del polielectrolito PAA, el cual proporciona el mayor valor de potencial es suficiente para lograr suspensiones de Ti 10 con total estabilidad sin ser susceptible a cambios que se produzcan en el medio. La estabilidad que proporciona el PAA sobre las partículas no es debida tan solo a la mayor repulsión electroestática por el aumento de la carga, sino a la repulsión estérica que se da al haberse adsorbido superficialmente un polímero y que evita que sus superficies entren en contacto físico.

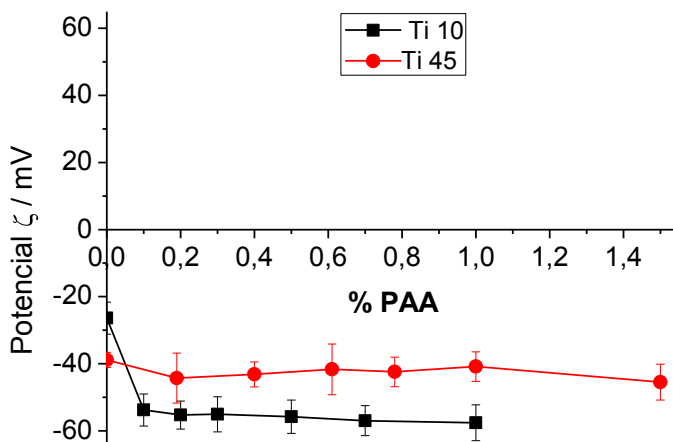


Fig 4.4. Potencial zeta en función del contenido de agente dispersante (PAA) para las suspensiones de Ti 45 y Ti 10

Por lo tanto, el control del pH de las suspensiones, así como también la adición de polielectrolitos al sistema (PAA), los cuales proporcionan un mecanismo de dispersión adicional al medio han permitido obtener suspensiones de Ti totalmente homogéneas y estables con las partículas de Ti totalmente dispersas.

4.2. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

Definidas las condiciones de estabilidad de las suspensiones de Ti 10 (pH=10 y 1 wt.% PAA), el siguiente paso a estudiar fue determinar el volumen máximo de contenido en sólidos que puede admitir la suspensión de Ti 10 manteniendo una viscosidad adecuada para su procesamiento posterior. La viscosidad presenta vital importancia e influye considerablemente a la hora de consolidar las suspensiones mediante el proceso de atomización por “Spray-Dry” (< 50 mPa.s) [3,4,5] y por colaje con y sin presión (≤ 100 mPa.s) [6,7]. Por lo tanto, se recurrió a evaluar las suspensiones de Ti 10 mediante el uso de un viscosímetro.

La Fig 4.5 (a) muestra la evolución de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla para las suspensiones de Ti 10 con contenidos en sólidos de hasta el 55 % en volumen y en la Fig 4.5 (b) se representa la evolución de los valores de viscosidad medidos para una velocidad de cizalla fija de 100 s^{-1} frente a la fracción en volumen de contenido en Ti en las suspensiones. De las curvas de flujo representadas en las gráficas, se puede extraer que la viscosidad aumenta al tiempo que incrementa el contenido de sólidos y la velocidad de cizalla, describiendo un comportamiento dilatante (shear thickening) [8]. Para el 50 % en volumen los valores de viscosidad logrados son aproximadamente de 25 mPa.s siendo este valor suficientemente bajo para poder consolidar las suspensiones mediante atomización por “Spray Dry” [9]. Para contenidos en sólidos iguales al 55 % en volumen se puede observar un incremento considerable de la viscosidad de la suspensión llegando a valores por encima de 100 mPa.s, además de sufrir un cambio de comportamiento del flujo pasando de un comportamiento dilatante a pseudoplástico. Este comportamiento del flujo en

las suspensiones de Ti para contenidos ≥ 55 % vol. podría explicarse por la formación de redes entre las partículas cuando la velocidad de cizalla aumenta, y en consecuencia evidencia una falta de estabilidad. Este valor de viscosidad impide que se puedan consolidar las suspensiones mediante atomización por el proceso de “Spray-Dry” e incluso presentaría ciertas dificultades a la hora de consolidar las suspensiones por otros procesos como el colaje. Por lo tanto, en vista a estos resultados se seleccionó el 50 vol.% de Ti como contenido en sólidos máximo.

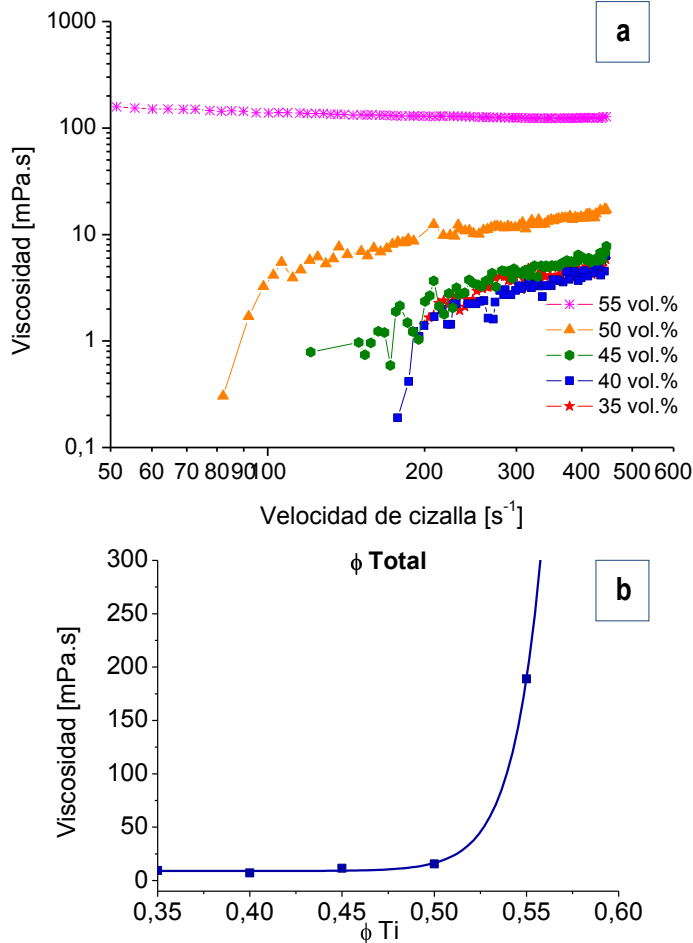


Fig 4.5. (a) Curva de flujo de viscosidad vs velocidad de cizalla para diferentes porcentajes en volumen de contenido en sólidos (Ti) y (b) Valores de viscosidad medidos para una velocidad de cizalla de 100s⁻¹ frente a la fracción en volumen de Ti

El siguiente paso fue estudiar la influencia de la adición de un ligante a la suspensión para ayudar a la formación de los gránulos en el proceso de “Spray-Dry”. En La Fig 4.6 se observan las curvas de flujo para las suspensiones de Ti 10 al 50% en volumen de contenido en sólidos con adiciones del 2 wt.% (respecto del Ti) de PVA (polivinilalcohol) y PEG (polietilenglicol) ambos utilizados como ligantes. (El contenido de ligante se seleccionó en base a estudios previos, en los que se determinó

como cantidad óptima para el proceso de “Spray-Dry” el 2 wt.%). La curva de flujo para la suspensión de Ti 10 con 2% de PVA presenta mayores valores de viscosidad que para la misma suspensión cuando se utiliza con 2% de PEG.

Por otro lado, el comportamiento reológico de la suspensión de Ti 10 cuando se añade el PEG, produce un cambio en el comportamiento del flujo de la suspensión; La viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizalla describiendo un comportamiento claramente pseudoplástico mientras que la introducción de PVA genera dos comportamientos. El primero de ellos es pseudoplástico hasta velocidades de cizalla de 100 mPa.s, por encima de esos valores la viscosidad incrementa al aumentar la velocidad de cizalla describiendo un comportamiento dilatante.

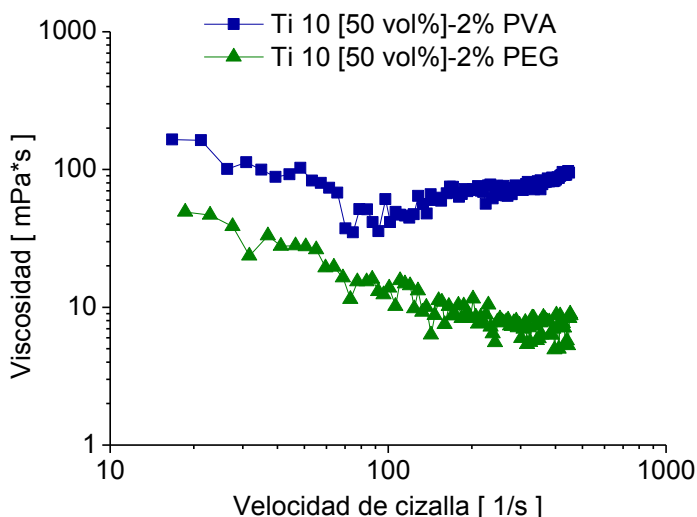


Fig 4.6. Evolución de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla para las suspensiones de Ti 10 con PVA y PEG como ligantes

La introducción de PVA genera un aumento en la viscosidad de la suspensión cuando se compara con el PEG. Dicho aumento presenta todavía valores suficientemente bajos para consolidar las suspensiones por el método de “Spray-Dry”. Por tanto, ambos ligantes proporcionan adecuadas viscosidades y serian aptos para el proceso de “Spray-Dry”.

4.3 OBTENCION DE GRÁNULOS DE Ti 10 MEDIANTE EL PROCESO DE “SPRAY DRY”

Una vez ajustadas y definidas las condiciones necesarias para obtener suspensiones concentradas de Ti 10, se procedió a consolidar las mismas mediante atomización por “Spray-Dry” con el fin de obtener gránulos esféricos que fueran fácilmente procesables por técnicas pulvimetalúrgicas convencionales. Para ello se procesaron las suspensiones de Ti 10 con 50 vol% de sólidos, 1 wt% PAA y 2 wt.% de PEG y PVA para comparar el efecto de cada ligante.

La Fig 4.7 (a) muestra la distribución del tamaño de partícula de los gránulos de Ti 10 obtenidos mediante el proceso de atomización por “Spray-Dry” y de los polvos de Ti de partida. Para los gránulos de Ti 10, la curva de la distribución acumulada indica que solo el 5% en volumen de los gránulos (Dv_5) están por debajo de $10\ \mu\text{m}$ (tamaño de partícula medio del Ti 10) mientras que el 95 % en volumen de los gránulos obtenidos (Dv_{95}) están por debajo de $300\ \mu\text{m}$ siendo el Dv_{50} alrededor de $50\ \mu\text{m}$. Por otro lado, los gránulos de Ti 10 presentan una distribución bimodal de tamaño de partícula con tamaños medios en $25\ \mu\text{m}$ y $160\ \mu\text{m}$ respectivamente. Si se compara con la distribución del tamaño de partícula del polvo de partida del Ti 10, se puede ver claramente que se eliminó la fracción fina, mientras que el Dv_{95} del polvo de Ti 10 se ajusta al tamaño de partícula medio más bajo de la distribución bimodal de los gránulos. Este hecho puede ser verificado en la Fig 4.7. (b) donde se muestra una vista general de los polvos después de la granulación. En esta micrografía se puede apreciar como las partículas de la fracción gruesa del Ti 10 están aisladas, mientras que la fracción fina está formando gránulos esféricos con diferentes tamaños. Por otra parte, el polvo de Ti 45 presenta una distribución unimodal, muy similar a la distribución del polvo de Ti 10, estando la curva ligeramente desplazada a la derecha, indicando que la fracción fina de las partículas está presente.

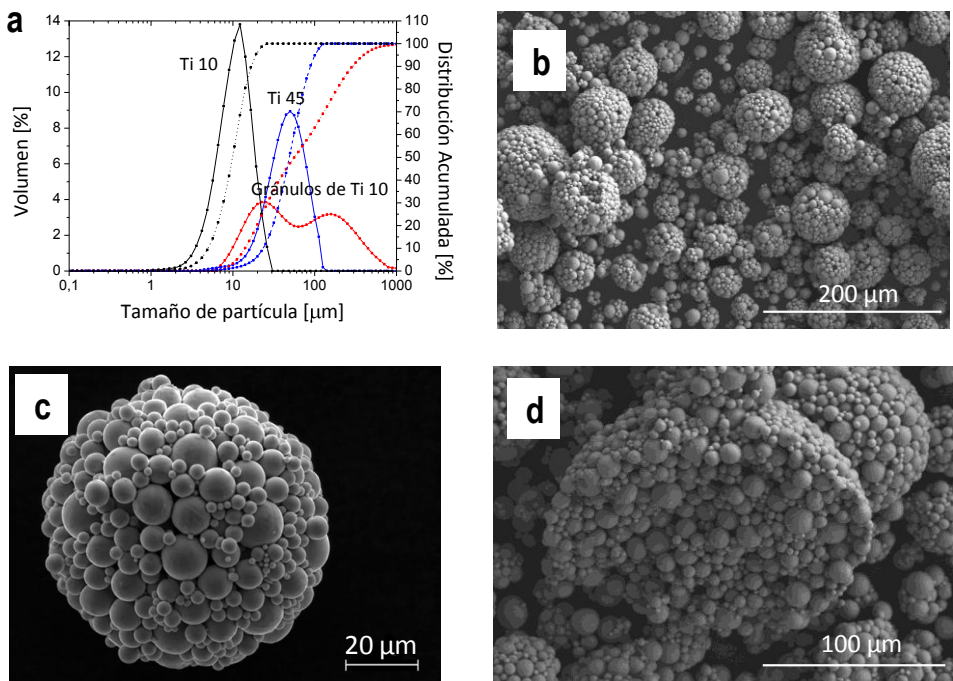


Fig 4.7. (a) Distribución de tamaño de partícula de los polvos de partida de Ti 10 y Ti 45 y de los gránulos de Ti 10 con 2% PVA obtenidos en el proceso de atomización de las suspensiones por “Spray-Dry”. **(b)** Micrografía de SEM que muestra una visión general de los gránulos de Ti 10 con 2% PVA. **(c)** Gránulo de Ti 10 con 2% PVA en el que se aprecia un alta densidad de empaquetamiento. **(d)** Micrografía de SEM de la fractura de un gránulo de Ti 10 con 2% PVA demostrando que la densidad y la distribución de partículas se mantiene en todo el volumen

Por otra lado, las Fig 4.7. (c) y Fig 4.7. (d) muestran la superficie característica de un gránulo aislado de Ti 10 con 2% PVA y una sección transversal del mismo respectivamente. Generalmente se puede encontrar en la literatura que los gránulos procesados por “Spray-Dry” provenientes de partículas submicronicas están formados por esferas huecas o presentan forma de “donuts” [10,11], pero se puede observar en la Fig 4.7. (d) que los gránulos de Ti 10 con 2% PVA provenientes del proceso de atomización por “Spray-Dry” de la suspensión de Ti 10 son completamente densos, mostrando una distribución homogénea y compacta de partículas con diferentes tamaños. Por lo tanto, una distribución bimodal de tamaño de gránulo así como una distribución homogénea de partículas de Ti 10 dentro del gránulo contribuirán a mejorar el empaquetamiento y la compactación durante el proceso de prensado en frío.

Por contrapartida, cuando se utiliza PEG como ligante se obtienen gránulos con formas más irregulares. En la Fig 4.8 (a) se puede apreciar una vista general de los gránulos de Ti 10 con 2% PEG obtenidos en el proceso de “Spray-Dry” y en la Fig 4.8 (b) se muestra en detalle la morfología de los gránulos.

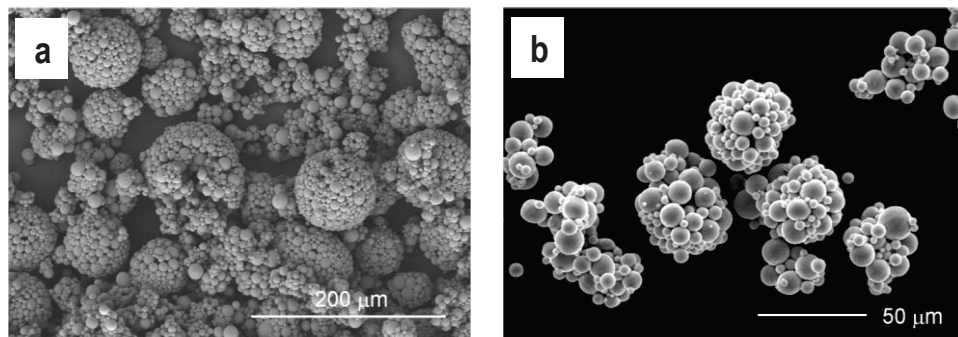


Fig 4.8. Gránulos de Ti 10 con 2% PEG obtenidos. (a) Vista general de los gránulos y (b) morfología y distribución de los gránulos

4.4. PROCESAMIENTO DE LOS POLVOS DE Ti MEDIANTE RUTA PULVIMETALURGICA CONVENCIONAL (PRENSADO Y SINTERIZACIÓN, CPS)

4.4.1 Prensado uniaxial en frío

Un requisito imprescindible que han de presentar los polvos para ser procesados por una ruta pulvimetalurgica convencional es que posean una buena compresibilidad. A mayor densidad en verde habrá menor contracción durante la sinterización de las piezas, dando como resultado menores cambios dimensionales en la forma final de los componentes sinterizados [10].

Así pues, se decidió realizar un estudio de compresibilidad de los gránulos y polvos para comparar su comportamiento. Cabe mencionar que no fue posible compactar el polvo elemental de Ti 10 debido a su pequeño tamaño de partícula y a su forma esférica mientras que el polvo elemental de Ti 45 no puede ser granulado porque no es posible obtener suspensiones acuosas estables por su

elevado tamaño de partícula, pero si presenta el tamaño de partícula suficiente para ser procesado mediante prensado en frío.

En la Fig 4.9 se muestra la curva de compresibilidad para los gránulos de Ti 10 con los dos ligantes utilizados (PVA y PEG) y para el polvo elemental de Ti 45. En ella se representa la densidad relativa en verde, expresada como porcentaje de la teórica, frente a la presión de compactación en MPa. Se puede observar que el polvo granulado Ti 10 presenta mayores valores de densidad en verde que el polvo Ti 45 para todas las presiones estudiadas. Esto es debido a una mejor distribución de tamaño de partícula y un empaquetamiento más compacto, gracias al empleo de los gránulos y a la incorporación del ligante. Esto demuestra que el empleo de gránulos mejora el comportamiento de prensado cuando se compara con el polvo de Ti elemental sin granular.

Por otro lado, al comparar las curvas de compresibilidad para los gránulos de Ti se observa que los que usaron el PVA como ligante alcanzan mayores valores de densidad en verde para todo el rango de presiones, confirmando que la mayor distribución de tamaño de gránulos y la mejor distribución de partículas de Ti 10 dentro del gránulo contribuyen a mejorar el empaquetamiento y la compactación. Los mayores valores de densidad que se han alcanzado para los gránulos de Ti 10 con 2% PVA han sido 84,1 % y 85,7 % para las presiones de 600 y 700 MPa. En este trabajo se optó por compactar las piezas a 600 MPa en todos los casos para asegurar la ausencia de delaminaciones observadas en algunos casos a mayores presiones.

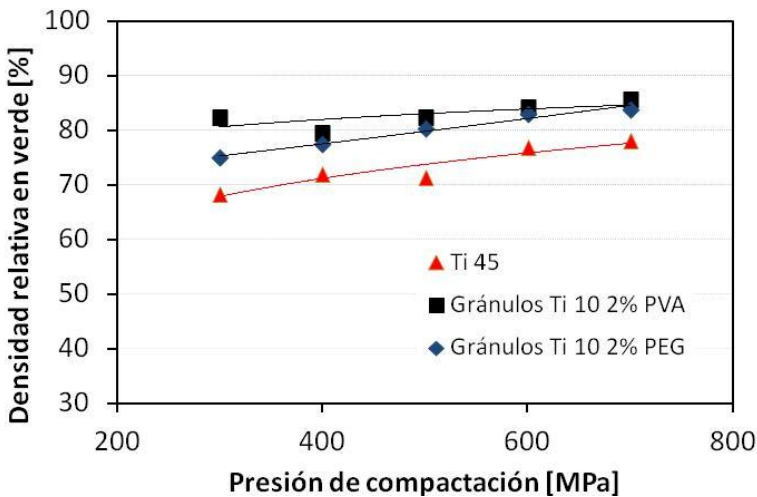


Fig 4.9. Curvas de compresibilidad del polvo elemental de Ti 45 y de los gránulos de Ti 10

Cabe destacar que actualmente la mayor parte de los trabajos que se dedican a estudiar el procesamiento de polvos de Ti mediante prensado en frío se llevan a cabo utilizando polvos con forma irregular [10,12], mientras que los polvos esféricos solo pueden ser prensados por otros procesos más avanzados como prensado en caliente, prensado isostático en caliente o mediante moldeo por inyección. Estos resultados demuestran que los polvos esféricos se pueden procesar

con éxito por prensado en frío mediante la obtención de gránulos obtenidos por “Spray-Dry” de las suspensiones de Ti 10, logrando incluso valores de densidad en verde superiores a los obtenidos por polvos con mayor tamaño de partícula y que presentan forma irregular [13,10,11].

4.4.2 Análisis térmico: Análisis dilatométrico

En primer lugar, se realizó un estudio dilatométrico para estudiar la contracción de los compactos en verde durante la sinterización y establecer las posibles diferencias entre los polvos de partida (Ti 45 y gránulos de Ti 10). Los compactos ensayados fueron preparados de igual forma (prensado uniaxial de ambos polvos a 600 MPa). La densidad relativa en verde de los compactos era; 76,8 % para el Ti 45 y 84,1 % para los gránulos de Ti 10. El ciclo térmico que se ha seguido se ha descrito en el capítulo 3.3.6.

En la Fig 4.10 se representan las curvas de dilatometría para el polvo de Ti 45 y para los gránulos de Ti 10. En ella se observa que los gránulos de Ti 10 empiezan a contraer a temperaturas más bajas que para el polvo de Ti 45, con una tasa de contracción elevada. Como resultado, la contracción final es mucho mayor para los gránulos de Ti 10, y por este motivo la temperatura necesaria para obtener un material denso es mucho menor que para el Ti 45 (a igual tasa de contracción 4,2% para ambos materiales el Ti 10 la alcanza a 1000°C y el Ti 45 a 1300 °C). Esto es debido al menor tamaño de las partículas del Ti 10, con una mayor superficie específica que activa la sinterización lo que provoca que se necesiten menores temperaturas y tiempos para lograr materiales densos. En la Tabla 4.1 se muestra los datos de la máxima contracción alcanzada a 1300°C para ambos materiales y la temperatura de comienzo de contracción para el polvo elemental de Ti 10 y para los gránulos de Ti 10 obtenidos por “Spray-Dry”.

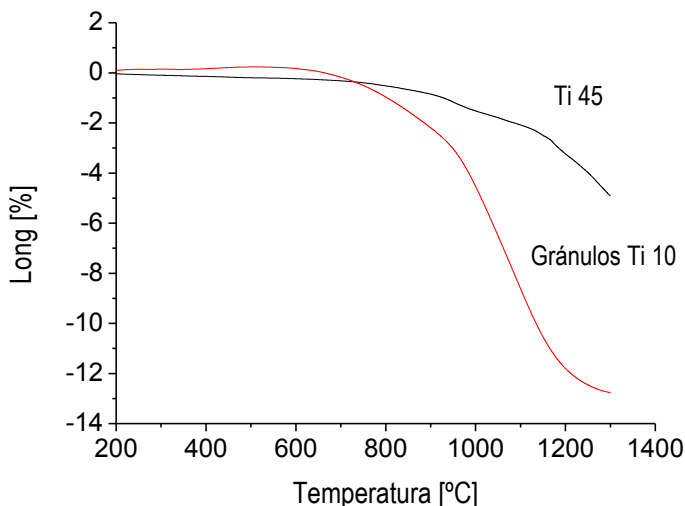


Fig 4.10. Curvas de dilatometría para el polvo elemental de Ti 45 y para los gránulos de Ti 10

La temperatura a la cual los materiales comienzan a densificar se encuentra por debajo de 1000 °C, pero se decidió utilizar la temperatura de 1100 °C para asegurar una alta densidad final.

Tabla 4.1. Máxima contracción y temperatura de comienzo de contracción para el polvo elemental de Ti 10 y para los gránulos de Ti 10 obtenidos por “Spray-Dry”

Material	Máxima contracción [%]	Temperatura de comienzo de contracción [°C]
Ti 45	4,2	748
Gránulos de Ti 10	12,5	682

4.4.3 Análisis térmico: Análisis térmico diferencial-termogravimetría (ATD-TG)

El estudio mediante ATD-TG se realizó con un doble fin: determinar la temperatura de transición $\alpha \leftrightarrow \beta$ y conocer el comportamiento a oxidación de los materiales.

En la Fig 4.11 se muestran las curvas de ATD-TG para el polvo elemental de Ti 10 y para los gránulos de Ti 10. Ambas curvas muestran un pico endotérmico centrado en 898 °C correspondiente a la temperatura de transición alfa-beta del Ti. Esta temperatura de transición es especialmente sensible a la presencia de oxígeno, que actúa como estabilizador de la fase alfa; dado que el pico aparece a la misma temperatura en los dos casos, se puede afirmar que los gránulos de Ti 10 no añaden oxígeno extra en esta etapa del procesado.

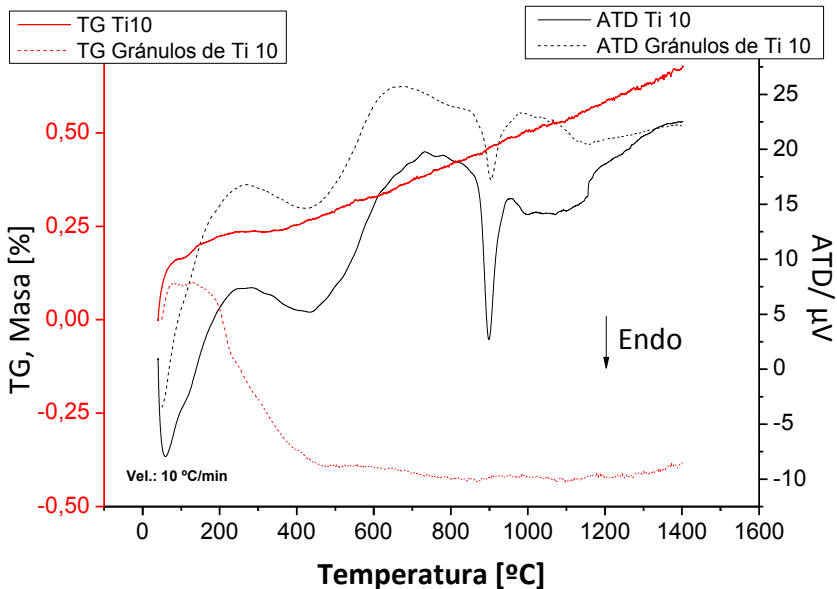


Fig 4.11. Curvas de ATD-TG para el polvo elemental de Ti 10 y para los gránulos de Ti 10 obtenidos por Spray-Dry

Por otra parte, si atendemos a las curvas termogravimétricas (TG), estas nos indican un comportamiento muy diferente entre ambos materiales. El polvo de Ti 10 gana masa al aumentar la temperatura, debido a la oxidación que sufre, mientras que los gránulos de Ti 10 muestran una disminución de la masa hasta los 400 °C, lo que se atribuye a la eliminación del ligante (PVA). Al aumentar la temperatura, la masa permanece estable probablemente debido a la reacción del oxígeno con el carbono residual procedente de la eliminación incompleta del ligante provenientes de la no total eliminación del ligante. Este resultado es importante porque nos indica que el procesamiento coloidal no sólo no introduce oxígeno adicional al sistema, sino que lo protege frente a la oxidación.

4.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS

En la Tabla 4.2 se muestran los valores de densidad, porosidad y contenido de oxígeno de los materiales sinterizados. Se observa que el material obtenido a partir de los gránulos de Ti 10 presenta una menor porosidad abierta, mientras que mantiene una porosidad cerrada similar al material formado por el polvo Ti 45. Después del proceso de sinterización, se observó también un aumento del contenido de oxígeno con respecto a los valores de los polvos proporcionados por el fabricante (Tabla 3.1), de manera que el polvo de Ti 10, a pesar de tener mayor superficie específica, alcanza contenidos de oxígeno menores, como ya se apreciaba en los resultados de TG.

Tabla 4.2. Características de los materiales sinterizados (Ti 45 y gránulos de Ti 10)

Tipo de polvo	Densidad (% TD)		Porosidad (%)			O [wt.%]
	Picnómetro	Dimensiones	Total	Abierta	Cerrada	
Ti45	95,692±0,006	82,76±0,03	17,2	12,9	4,3	0,661±0,055
Gránulos de Ti 10	96,025±0,002	95,18±0,03	4,8	0,8	3,9	0,433±0,028

En la Fig 4.12 se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido de las microestructuras de los materiales sinterizados. Ambos materiales presentan microestructuras formadas solo por granos equiaxiales de fase alfa y poros.

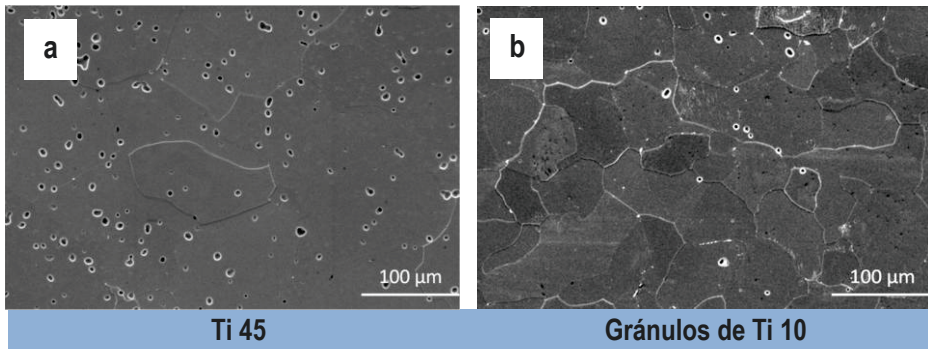


Fig 4.12. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las microestructuras obtenidas de los materiales sinterizados a 1100°C y 30 minutos: (a) Ti 45. (b) Gránulos de Ti 10

Las principales diferencias entre ambos materiales las encontramos en la reducción del tamaño de grano y en la porosidad. Atendiendo a la porosidad, en la Fig 4.12 (a) se observa que el material compuesto por Ti 45 procesado por PS presenta mayor porosidad y esta uniformemente distribuida a lo largo de la matriz, mientras que para la muestra formada por los gránulos de Ti 10 procesada CPS presenta menor porosidad como queda de manifiesto en la Fig 4.12 (b). Así pues, las microestructuras mostradas en la Fig 4.12 están en concordancia con los datos representados en la Tabla 4.2, y permiten confirmar que el empleo de polvo con menor tamaño de partícula mejora el proceso de sinterización. Por un lado, se consigue aumentar la densidad de los materiales, obteniendo piezas con 96% de densidad teórica a temperaturas tan bajas como 1100 °C, que no aparece reportado antes en la literatura y por otro, permite disminuir el tamaño grano.

Por otro lado, es evidente que el tamaño de grano de la muestra de Ti 45 (Fig 4.12 (a)) es mayor que el del material obtenido a partir de gránulos de Ti 10 (Fig 4.12 (b)). Para confirmar este dato se midió el tamaño de grano medio mediante análisis de imagen como se describió en el capítulo 3.9.3. La Fig 4.13 muestra el procedimiento que se ha llevado a cabo para calcular del tamaño de grano medio (Φ_{medio}) para el material obtenido a partir de gránulos de Ti 10 mediante análisis de imagen; de manera análoga se calculó para el material procesado con el polvo de Ti 45. Como resultado de estos análisis se observó una reducción del tamaño de grano del 40 % en el material obtenido a partir de gránulos de Ti 10 con respecto al material procesado con el polvo elemental de Ti 45 (Tabla 4.3).

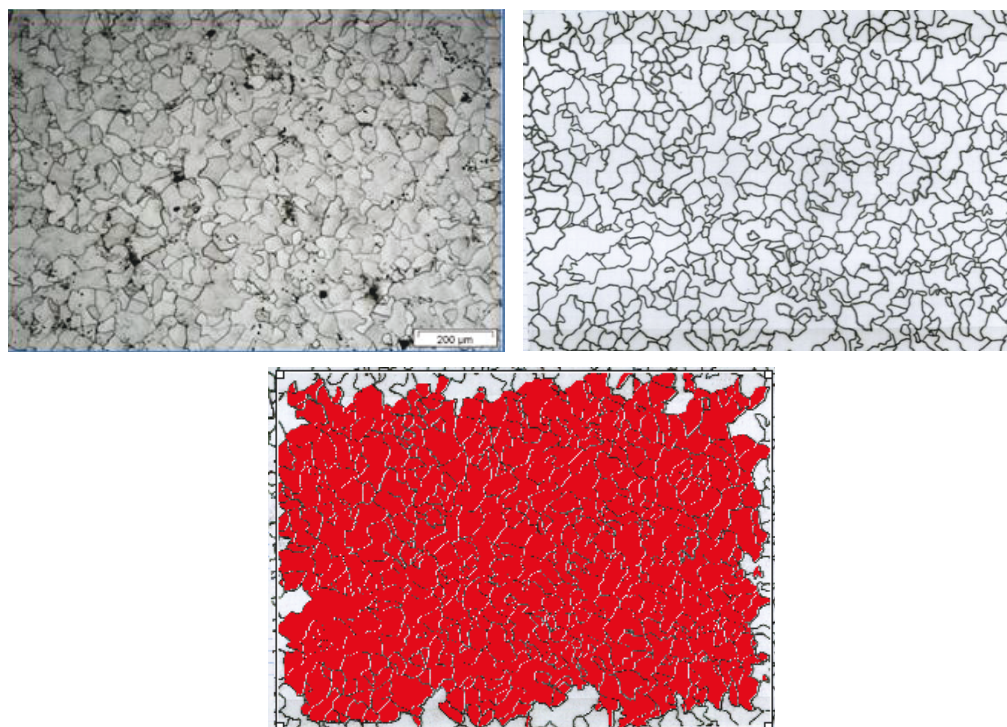


Fig 4.13. Cálculo del tamaño medio de grano mediante análisis de imagen: (a) imagen original, (b) imagen binarizada. (c) identificación de los granos mediante el software de análisis para el material formado por los gránulos de Ti 10

Tabla 4.3. Comparación del tamaño de grano de ambos materiales, calculados mediante análisis de imagen

Tipo de polvo	Tamaño de grano [μm]
Ti45	100
Gránulos de Ti 10	60

En la Fig 4.14 se representan los difractogramas de rayos X de los materiales sinterizados Ti 45 y gránulos de Ti 10 confirmando que efectivamente ambos materiales están formados únicamente por la fase alfa de Ti (la ficha utilizada para la identificación de los picos fue JCPDS No 00-044-1294).

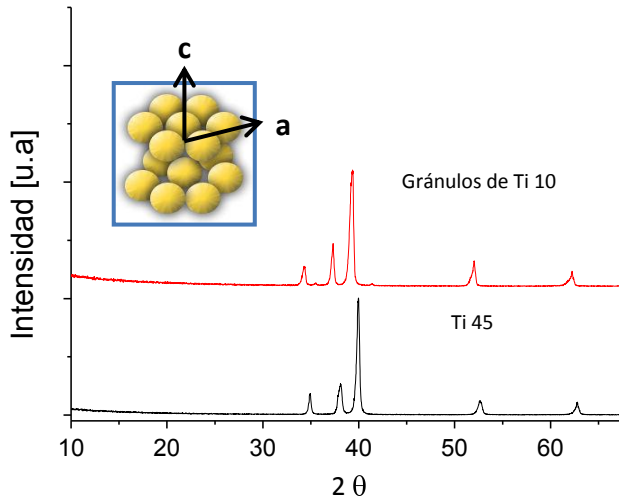


Fig 4.14. Difractogramas de los materiales sinterizados (Ti 45 y gránulos de Ti 10)

Así mismo, se han calculado los parámetros de red de ambos materiales y se han comparado con los parámetros de red teóricos para el Ti elemental fase alfa (α) que presenta una red hexagonal compacta (HCP) [14], en la que los átomos se disponen a lo largo de la dirección del eje c.

Los parámetros de red se han calculado a partir de la posición (del ángulo 2θ al que aparecen) de los picos principales del Ti. La distancia de los planos del cristal d viene expresada por la ley de Bragg según la Ecuación 4 1:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ecuación 4 1}$$

Dónde: n = es un número entero positivo

λ = longitud de onda del equipo de rayos X ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$)

θ = ángulo de difracción

Por otro lado, cuando la estructura del cristal es una red hexagonal compacta (HCP) como el Ti, magnesio (Mg) o cinc (Zn) la distancia d viene expresada por la siguiente Ecuación 4 2:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \left(\frac{l^2}{c^2} \right) \quad \text{Ecuación 4 2}$$

dónde: h, k y l = índices de Miller

a, c = parámetros de red del eje a y del eje c respectivamente, de la estructura HCP

Los parámetros de red se calculan por sustitución de los valores de θ, h, k y l obtenidos de los perfiles de los difractogramas de los materiales analizados en la Ecuación 4 1 y Ecuación 4 2.

La Tabla 4.4 muestra los valores teóricos de los parámetros de red para el Ti elemental, así como los parámetros de red del Ti 45 y los gránulos de Ti 10.

Tabla 4.4. Parámetros de red para el Ti elemental (datos teóricos) y para los materiales sinterizados Ti 45 y gránulos de Ti 10

Muestra	a(Å)	c(Å)	c/a	Contenido en [O %]
Ti (teórico)	2,950	4,683	1,571	----
Ti 45 experimental	2,963	4,714	1,591	0,661
Gránulos de Ti 10-2% PVA	2,999	4,769	1,590	0,433

A la vista de los resultados se observa que los parámetros de red para el Ti 10 sinterizado aumentan con respecto al Ti 45 sinterizado. Por otro lado, si representamos la relación de parámetros c/a frente al contenido en oxígeno (Fig 4.15), podemos observar que a medida que aumenta el contenido de oxígeno se ve incrementada a la relación c/a . Este aumento puede traducirse en una distorsión de la red cristalina del Ti, que ofrece una mayor resistencia ante la propagación de dislocaciones de los planos atómicos y, por tanto, da lugar a un aumento de la dureza y la fragilidad del Ti [15, 16].

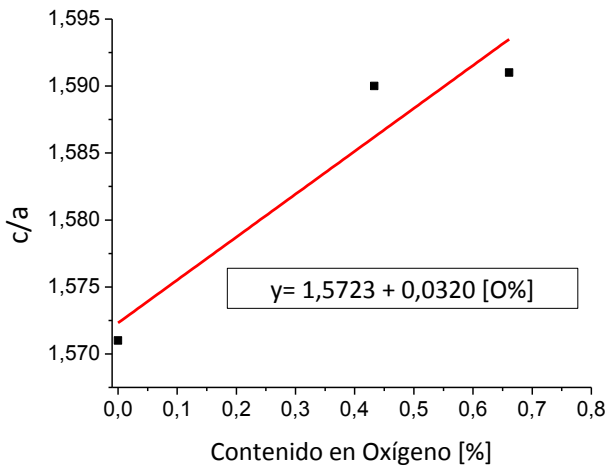


Fig 4.15. Relación de parámetros c/a frente al contenido en oxígeno para el Ti 45 y el material formado por los gránulos de Ti 10

Si atendemos a la dureza de los materiales (Tabla 4.5) podemos observar que el valor de dureza para el Ti 45 es mayor que para los gránulos de Ti 10, el cual está relacionado con el mayor contenido en oxígeno que presenta, lo que se traduce en un incremento de la dureza del material, mientras que el valor para los gránulos de Ti 10 presenta contenidos en oxígeno similares a un polvo de Ti comercial de grado 4 (Ti puro comercial de grado 4 presenta 0,4 % en O y valores de dureza Vickers en torno a 180-250) [17].

Tabla 4.5. Valores de contenido en oxígeno, dureza y tamaño de grano para el Ti 45 y para el material compuesto por Gránulos de Ti 10

Tipo de polvo	O [%]	Dureza (HV10)	Tamaño de grano [μm]
Ti45	0,661 \pm 0,055	322 \pm 19	100
Gránulos de Ti 10	0,433 \pm 0,028	238 \pm 25	60

4.6 ESPECTROSCOPIA MÉCANICA: ESTUDIO DE LOS MECANISMOS MICROSCÓPICOS DE MOVILIDAD DE DEFECTOS QUE CONTROLAN LOS PROCESOS DE DEFORMACIÓN

En este apartado se muestran los resultados del estudio de los materiales por espectroscopía mecánica, para entender el comportamiento de los materiales de Ti en su deformación. Los estudios realizados son:

- Evaluación del módulo elástico en función de la temperatura. (100-1080K)
- Comparación de la fricción interna en función de la temperatura para determinar la influencia del método de procesamiento (100-1080 K).
- Influencia del tamaño de grano de los materiales mediante la evaluación de la fricción interna.
- Influencia del contenido en intersticiales en la fricción interna.

Los primeros ensayos se realizaron para **evaluar el módulo elástico** en función de la temperatura para ambos materiales (100-800 K), con el fin de correlacionar los datos de densidad y porosidad de los materiales sinterizados con el módulo elástico obtenido. El módulo elástico para el Ti elemental está en torno a 116 GPa, que disminuye si el material sinterizado presenta una alta porosidad. Cuanto mayor sea el módulo, más rígido es el material, y por tanto, menor será la deformación elástica que se origina cuando se aplica una determinada tensión. Otro factor que modifica el módulo de elasticidad en los metales es la temperatura, al aumentar la temperatura el módulo de elasticidad disminuye [18].

En la Fig 4.16 se representa la evolución de la fricción interna (FI) y el módulo elástico frente a la temperatura para el Ti 45 y el Ti 10 para el intervalo de temperaturas 100-350 K. En cuanto al módulo elástico se aprecia cómo el material formado por los gránulos de Ti 10 presenta mayor módulo (135-117 GPa) en todo el rango de temperaturas (100-350 K) si se compara con el Ti 45 (113-96 GPa) lo que está de acuerdo con los datos de densidad y porosidad obtenidos en los materiales sinterizados (Tabla 4.2). Por otro lado, si atendemos a la fricción interna, la aparición de un pico de relajación en el espectro, ya sea por una transformación de fase o reordenamiento de algún defecto o dislocación siempre viene acompañada por el descenso brusco del módulo elástico [19,20]. En este caso, la FI para ambos materiales presenta valores muy bajos del orden de 10^{-6} y no se observa la presencia de ningún cambio brusco en el módulo elástico indicando que no se produce ninguna alteración microscópica en el material en ese intervalo de temperaturas.

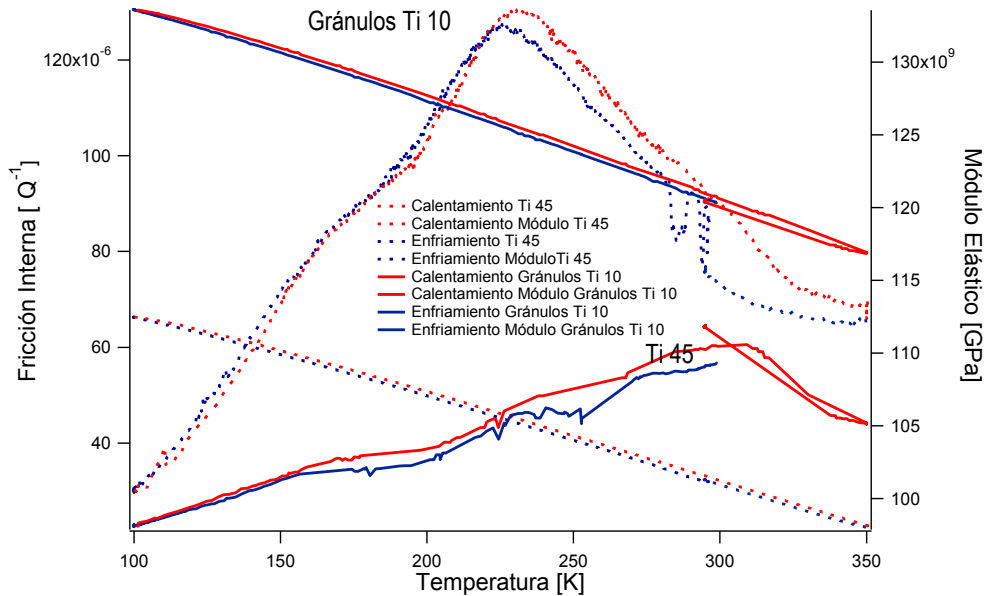


Fig 4.16. Evolución de la fricción interna y el módulo elástico en función de la temperatura para los materiales de Ti 45 y Ti 10 en el rango de temperaturas (100-350 K) a 1 Hz de frecuencia y una amplitud de 5×10^{-5}

La Fig 4.17 muestra la evolución de la fricción interna (FI) y el módulo elástico frente a la temperatura para ambos materiales para el intervalo de temperaturas de 300-800K. Al igual que el caso anterior, el módulo elástico para el material formado por los gránulos de Ti 10 es mayor en todo el intervalo de temperaturas estudiado (120-86 GPa) comparado con el Ti 45 (103-75 GPa) confirmando que el material presenta un módulo elástico acorde a la mayor densidad y la menor porosidad que presenta cuando se compara con el Ti 45. Tampoco se observa cambios en la pendiente del módulo de Young y por lo tanto, no hay indicios de ningún cambio o alteración microscópica en el material dentro de ese intervalo de temperaturas. Por otro lado, se observa una tendencia evolutiva creciente en la FI de ambos materiales a partir de los 700 K indicando la posible aparición de algún pico de fricción interna a mayores temperaturas.

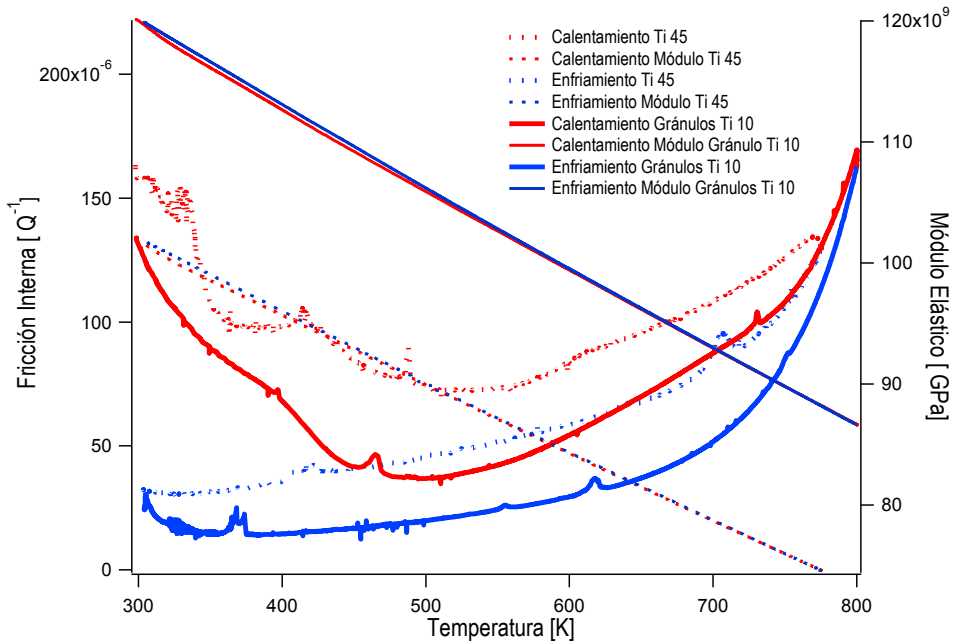


Fig 4.17. Evolución de la fricción interna y el módulo elástico en función de la temperatura para los materiales de Ti 45 y el Ti 10 en el rango de temperaturas (300-800 K), a 1 Hz de frecuencia y una amplitud de 5×10^{-5}

En la Fig 4.18 se representa la evolución de la FI y el módulo elástico frente a la temperatura para el intervalo de temperaturas entre 600-1080 K para el Ti 45 y para el Ti 10. En ella se representan el primer ciclo del calentamiento y enfriamiento de ambos materiales. Se puede apreciar cómo ambos materiales presentan un pico de relajación tanto en el calentamiento como en el enfriamiento el cual viene acompañado por un descenso brusco en el módulo elástico. Para el Ti 10 el pico es menos definido en el calentamiento que para el Ti 45. Los máximos de los picos se encuentran centrados en 890 K para el Ti 45 (procesado por PS) y 930 K para el Ti 10 (procesado por CPS), y presentan una cierta histéresis. Para temperaturas mayores de 970 K la evolución de la FI vuelve a ser creciente debido a que nos acercamos a la transformación de fase del Ti.

En el apartado 4.5 se confirmó que la microestructura de ambos materiales está formada por granos equiaxiales de fase alfa y poros, por lo tanto, la aparición de los picos de relajación estaría relacionada con el movimiento de las fronteras de grano y por la porosidad del material. En general los picos debidos al deslizamiento de los bordes de grano suelen aparecer en torno a $T \approx (0.35-0.65) \cdot T_{\text{fusión}}$ [22]. Además otros trabajos reportados en la literatura para el Ti confirman la aparición de picos de relajación debido al movimiento de las fronteras de grano a 773 K (500 °C) [18, 21]. Para confirmar que los picos de relajación encontrados para ambos materiales están térmicamente activados y que corresponden con un pico debido al movimiento de las fronteras de grano se calcularon los datos de la energía de activación (H_{act}) y los tiempos de relajación limite (τ_0) tanto para el calentamiento como para el enfriamiento mediante la ecuación 3.19 (tipo Arrhenius). Los

valores encontrados se recogen en la Tabla 4.6, los cuales concuerdan perfectamente con los datos reportados en otros trabajos de investigación para el Ti elemental durante el calentamiento [18], y contribuyen a reforzar la hipótesis de que el pico de relajación encontrado durante el ensayo corresponde con el movimiento de las fronteras de grano [19]. De los datos termodinámicos encontrados también se extrae que es necesario aplicar mayor energía al material Ti 10 para que se produzca la deformación en el material mediante el movimiento de las fronteras de grano, esto casa perfectamente con el menor tamaño de grano que presenta el Ti 10 con respecto al Ti 45 (menor tamaño de grano más dificultad para que se produzcan el movimiento de dislocaciones o defectos).

A continuación se procedió a estudiar el efecto del tamaño de grano y el contenido en intersticiales (oxígeno) en la FI para el Ti 10 con el fin de aislar ambos efectos y ver cuál de ellos presenta mayor relevancia en la FI.

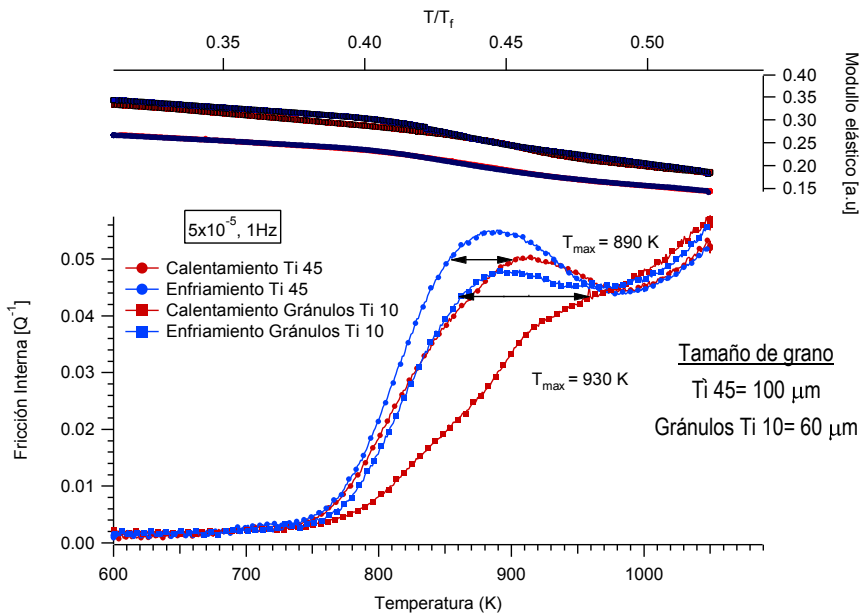


Fig 4.18. Evolución de la fricción interna y el módulo elástico con la temperatura registrados en el ensayo de Espectroscopía Mecánica (EM) para los materiales de Ti 45 y el Ti 10, a 1 Hz de frecuencia y una amplitud de 5×10^{-5}

Tabla 4.6. Energía de activación (H_{act}) y tiempo de relajación límite para los picos de relajación encontrados para el Ti 45 y los gránulos de Ti 10

Muestra	Ti 45 μm	Gránulos Ti 10
Calentamiento	$H_{\text{act}}=2,02$ eV, $\tau_0=2,4 \times 10^{-13}$ s	$H_{\text{act}}=2,29$ eV, $\tau_0=1,1 \times 10^{-14}$ s
Enfriamiento	$H_{\text{act}}=2,82$ eV, $\tau_0=1,1 \times 10^{-17}$ s	$H_{\text{act}}=3,03$ eV, $\tau_0=3,5 \times 10^{-19}$ s

En primer lugar, se estudió la **influencia del tamaño de grano (TG)** en la respuesta mecánica del material. Para ello se sometió a los gránulos de Ti 10 (procesado por CPS) a varios ciclos de calentamiento-enfriamiento para lograr incrementar el TG y posteriormente se midió la FI y el módulo elástico en función de la temperatura a una frecuencia y amplitud fija. Para confirmar el mayor TG, se estudió mediante análisis de imagen la muestra de los gránulos de Ti 10 sometida a 37 ciclos de calentamiento-enfriamiento confirmando el mayor crecimiento en el TG (Fig 4.20). El TG se vio incrementado en un 7% con respecto al material sin someter a tratamiento térmico. La Fig 4.19 muestra que a mayor TG las curvas se desplazan a mayores temperaturas y proporcionan mayor valor de FI. En trabajos reportados en la literatura para el Ti elemental muestran que para un mismo material con similares contenidos en elementos intersticiales (oxígeno y nitrógeno) la FI muestra una dependencia en función del TG (a mayor TG menor es la magnitud de FI). Otro hecho que se puede observar en estos trabajos es que a mayor TG la curva de FI se ve desplazada a mayores temperaturas, así como una reducción en la forma del pico de relajación (mayor TG menos evidente es el pico de FI). Este comportamiento está reportado en la bibliografía existente para materiales metálicos puros monocristalinos, los cuales no presentan pico de relajación a la temperatura en el que aparece el pico debido al movimiento de las fronteras de grano (773 K). [22, 23]. Por tanto el mayor TG provoca el desplazamiento de los picos de relajación a mayores temperaturas pero por el contrario presentan mayor valor de FI, hecho que está en desacuerdo con los estudios anteriores. Así pues la altura de los picos (FI) está relacionada con el contenido en elementos intersticiales (oxígeno).

En segundo lugar, para evaluar el **efecto del contenido en intersticiales** en el Ti se midió el contenido en oxígeno del mismo material dando como resultado un incremento el cual, está relacionado con la mayor FI. (El aumento en el contenido de oxígeno viene del propio tratamiento térmico). Por lo tanto, una mayor deformación anelástica (FI) tiene lugar cuanto mayor sea el contenido en oxígeno. Este hecho se encuentra también reportado en la literatura para el Ti y sus aleaciones [18, 21], en los que demuestran que el mayor contenido en O produce un aumento en la FI y a su vez el pico de relajación se ve también desplazado a mayores temperaturas. Así mismo, se midió la dureza del material dando como resultado un incremento del 12 % con respecto al material inicial sin someter al tratamiento térmico. Confirmando que la dureza depende del contenido en oxígeno en el material.

En resumen, los picos de relajación encontrados para el Ti 45 y Ti 10 se atribuyen al movimiento de las fronteras de grano. El mayor TG del material desplaza los picos de relajación a mayores temperaturas y el mayor contenido en O produce mayores valores de FI y también desplaza los picos a mayores temperaturas.

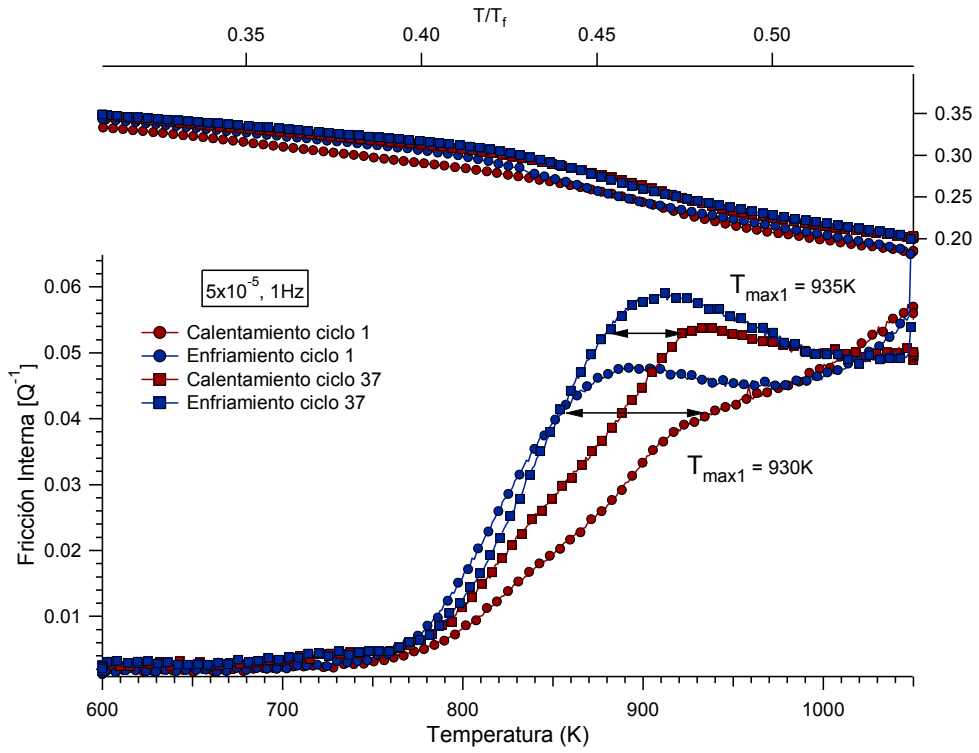


Fig 4.19. Evolución de la fricción interna y el módulo elástico con la temperatura registrados en el ensayo de Espectroscopía Mecánica (EM) para el material Ti 10, a 1 Hz de frecuencia y una amplitud de 5×10^{-5}

Tabla 4.7. Medidas de contenido en O y dureza para el Ti 10 sometido varios ciclos de calentamiento-enfriamiento

Material	O [%]	Dureza (HV10)	Tamaño de grano [μm]
Gránulos de Ti 10 (ciclo 1)	$0,433 \pm 0,028$	238 ± 25	60
Gránulos Ti 10 (ciclo 37)	$1,200 \pm 0,023$	274 ± 12	80

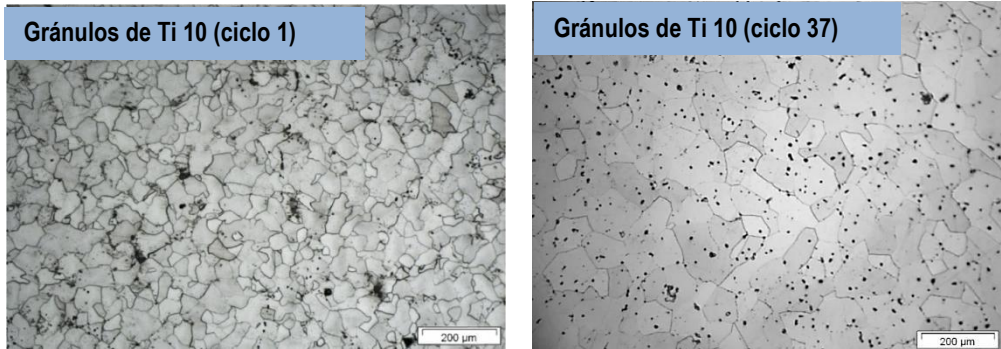


Fig 4.20. Imágenes de microscopía óptica para Ti 10 (a) inicial (ciclo 1) y (b) sometida a 37 ciclos

4.7 CONCLUSIONES PARCIALES

1. Se han estudiado y puesto a punto las condiciones para obtener suspensiones acuosas de partículas de Ti elemental aptas para su procesamiento posterior.
2. Se han obtenido gránulos esféricos con una distribución homogénea de partículas de Ti mediante el proceso de atomización por "Spray-Dry" de las suspensiones optimizadas. Estos gránulos mejoran la compresibilidad del polvo del Ti de 10 μm , tanto con respecto al polvo sin preparar (Ti 10 elemental) como al polvo de Ti 45 μm , logrando incluso valores de densidad en verde superiores a los obtenidos por polvos con mayor tamaño de partícula y que presentan forma irregular.
3. El comportamiento a sinterización se ha mejorado notablemente mostrando valores de densidad relativa en torno al 96 % de la teórica con una temperatura de 1100 $^{\circ}\text{C}$ y 30 min, inferior a la normalmente utilizada para sinterizar aleaciones de Ti. Además, el material sinterizado de Ti 10 μm presenta menor tamaño de grano, menor porosidad e incluso menor contenido en oxígeno cuando se compara con el Ti 45 procesado en las mismas condiciones.
4. Se ha confirmado que el uso de suspensiones acuosas no aporta oxígeno extra al material final por lo que se considera un medio adecuado para procesar Ti.
5. Los estudios de microscopía mecánica han permitido comprender mejor los cambios microestructurales y composicionales en los materiales de Ti elemental. Se ha encontrado un pico de relajación en torno a 750-950 K para el Ti 45 (PS) y para el Ti 10 (SD-CPS), que corresponde con el movimiento de las fronteras de grano, el cual depende del tamaño de grano y del contenido en oxígeno. Así mismo, se ha establecido una relación directa para el tamaño de grano: a mayor tamaño de grano el pico de relajación se desplaza a mayores temperaturas y el mayor contenido en O conduce a mayor FI.

4.8 REFERENCIAS

- 1 K.Suttiaponparnit, J.Jiang, M.Sahu, S.Suvachittanont, T.Charinpanitkul .and P.Biswas. "Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties, Nanoscale". Research Letters. Vol. 6, p. 27-32, 2011
2. C.H.Yeh, and M.H.Hon. "Dispersion and stabilization of aqueous TiC suspension". Ceramics International. Vol. 21, p. 65-68, 1995.
- 3 S.Cottrino, Y.Jorand, J.Adrien and C.Olagnon. "Spray-drying of highly concentrated nano alumina dispersions". Powder Technology. Vol.237, p.586-593, 2013.
- 4 D.Rodriguez, I.G.Cano, J.Fernandez, J.C.Fariñas and R.Moreno. "Rheological behavior of submicron mullite-carbon nanofiber suspensions for atmospheric plasma spraying coatings". Journal of the European Ceramic Society. Vol 34, p. 475-483, 2014.
- 5 A.Schrijnemakersa, S.Andréb, G.Lumayc, N.Vandewallec, F.Boschini, R.Clootsa and B.Vertruyena. "Mullite coatings on ceramic substrates: stabilisation of Al₂O₃-SiO₂ suspensions for spray drying of composite granules suitable for reactive plasma spraying". Journal of the European Ceramic Society. Vol. 29, p. 2169-2175, 2009.
- 6 R.Moreno. "Tendencias en el conformado de suspensiones cerámicas". Boletín de la sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 39 (5), p.601-608, 2000.
- 7 J.A.Escribano, J-L.García, P.Alvaredo, B.ferrari, E.gordo and A.J.Sánchez-Herencia. "FGM stainless steel- Ti (C,N) cermets through colloidal processing". International journal of refractory metals and hard materials. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jrmhm.2014.05.008>
- 8 H.A.Barnes. Handbook of elementary rheology 2000: University of Wales, institute of Non-Newtonian fluid mechanics.
9. G.Bertrand, P.Roy, C.Filiatre and C.Codet, Spray-dried ceramic powders: A quantitative correlation between slurry characteristics and shapes of the granules. Chemical Engineering Science. Vol.60, p. 102-106, 2005.
- 10 I.M.Robertson and G.B.Schaffer. "Some effects of particle size on the sintering of titanium and a master sintering curve model". Metallurgical Materials Science. Vol. 40, p. 1968-1979, 2009.
- 11 P.G.Esteban, Y.Thomas, E.Baril, E.M.Ruiz-Navas and E.Gordo. "Study of compaction and ejection of hydrided-dehydrided titanium powder". Metals and Materials International. Vol. 17, p. 45-55, 2011.
- 12 L.Bolzoni, T.Weissgaerber, B.Kieback, E.M.Ruiz-Navas and E.Gordo. Mechanical behaviour of pressed and sintered CP Ti and Ti-6Al-7Nb alloy obtained from master alloy addition powder. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, Vol 20, p. 149-161, 2013.

- 13 M.Qian. "Cold compaction and sintering of titanium and its alloys for near-net- shape or perform fabrication". Int. J. Powder Metallurgy. Vol. 46, p. 29–44, 2010.
- 14 D.Barnerjee, J.C.Williams. "Perspectives on Titanium Science and Technology". Acta Materialia. Vol. 61, p. 844-879, 2013.
- 15 W.Martiessen and L.Börnstein. New Series IV/19-A4, (Springer-Berlag, Berlin Heidelberg-New York, 1998, p. 283).
- 16 K.E.Wiedemann, R.N.Shenoy and J.Unnam. "Microhardness and lattice parameter calibrations of the oxygen solid solutions of unalloyed α -titanium and Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo". Metallurgical and Materials Transactions A. Vol. 18, p. 1503-1507, 1987.
- 17 M.J.Donachie. Titanium: a technical guide. Materials park. OH: ASM International; 2000.
- 18 J.N.Pratt, W.J.Bratina and B.Chalmers. "Internal friction in titanium and titanium-oxygen alloys". Acta metallurgica. Vol 2, p. 203-208, 1954.
- 19 A.S.Nowick and B.S.Berry. Anaelastic relaxation in cristalline solids, Academic press, New York, USA, 1972.
- 20 D.Mari. "Understanding the mechanical properties of hardmetals through mechanical spectroscopy. Materials Science and Engineering A. Vol. 521–522 p. 322–328, 2009.
- 21 T.Shindo "Effect of alloying elements on grain boundaries relaxation in α titanium". Nippon steel technical report. Vol. 85, p. 139-143, 2002.
- 22 M.S.Blanter, I.S.Golovin, H.Neuhauser and H.R.Sinning. Internal friction in metallic materials: a handbook. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. p 78-82.
- 23 A.K.Maier, I.Tkalcec, D.Mari and R.Schaller. "Grain boundary formation stages in a deformed yellow gold single crystal studied by mechanical spectroscopy. Materials science and engineering A. Vol. 560, p. 466-472, 2013.

Mejora del procesamiento de componentes de Ti y partículas cerámicas mediante SD-CPS

5.1 CARACTERIZACIÓN REOLOGICA DE LAS SUSPENSIONES DE Ti CON PARTICULAS CERÁMICAS (Al_2O_3 , m-ZrO ₂ , t-ZrO ₂ e Y ₂ O ₃).....	138
5.2 OBTENCIÓN DE GRÁNULOS DE Ti 10 CON LAS DIFERENTES PARTÍCULAS CERÁMICAS (Al_2O_3 , m-ZrO ₂ , t-ZrO ₂ e Y ₂ O ₃) MEDIANTE EL PROCESO DE “SPRAY-DRY”	140
5.3 PROCESAMIENTO DE LOS GRÁNULOS DE Ti CON Al_2O_3 , m-ZrO ₂ , t-ZrO ₂ e Y ₂ O ₃ MEDIANTE RUTA PULVIMETALURGICA CONVENCIONAL (PRENSADO Y SINTERIZACIÓN, SD-CPS).....	143
5.3.1 Prensado uniaxial en frío	143
5.3.2 Análisis térmico: Análisis térmico diferencial-termogravimetría (ATD-TG)	146
5.3.3. Estabilidad termodinámica	148
5.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS (Ti+1 wt.% Al_2O_3 , m-ZrO ₂ , t-ZrO ₂ e Y ₂ O ₃).....	150
5.5 ESTUDIO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA MÉCANICA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS POR Ti+ Al_2O_3 , m-ZrO ₂ Y t-ZrO ₂	163
5.6 CONSOLIDACIÓN DE LOS POLVOS MEDIANTE SPARK PLASMA SINTERING	168
5.7 CONCLUSIONES PARCIALES	171
5.8 REFERENCIAS	176

Capítulo 5

En el capítulo anterior se han puesto a punto las condiciones necesarias para obtener suspensiones acuosas y concentradas, totalmente estables y homogéneas, de partículas de Ti aptas para ser consolidadas por “Spray-Dry” seguido de una ruta pulvimetalúrgica convencional (SD-CPS). En este capítulo, se aborda el estudio de suspensiones de Ti con partículas cerámicas (Al_2O_3 , m-ZrO₂, t-ZrO₂ e Y₂O₃) en porcentajes hasta el 5 wt.%, las cuales se han consolidado mediante las técnicas SD-CPS y SD-SPS. Los materiales obtenidos se comparan entre sí y con el Ti elemental tanto procesado por SD-CPS como por PS.

5.1 CARACTERIZACIÓN REOLOGICA DE LAS SUSPENSIONES DE Ti CON PARTICULAS CERÁMICAS (Al_2O_3 , m- ZrO_2 , t- ZrO_2 e Y_2O_3)

En el capítulo 4.1 quedaron establecidas mediante estudios electrocinéticos (potencial zeta) y reológicos las condiciones necesarias para obtener suspensiones concentradas de Ti, estables y homogéneas para su posterior procesamiento mediante SD-CPS. Partiendo de estas condiciones (pH=9-10 con 1% de PAA como dispersante), se prepararon suspensiones de Ti 10 μm con 50 vol.% de sólidos y porcentajes de hasta el 5 wt.% (respecto del Ti) con las diferentes partículas cerámicas (Al_2O_3 , ZrO_2 e Y_2O_3). En la Fig.5.1 (a), (b) y (c) se representa la evolución de la viscosidad de las mezclas formuladas con diferentes adiciones de partículas de Al_2O_3 , ZrO_2 e Y_2O_3 respectivamente, en función de la velocidad de cizalla. Como se puede observar en todos los casos la adición de partículas cerámicas hasta el 5 wt.% proporciona bajos valores de viscosidad que entran dentro de los límites de procesabilidad de las suspensiones mediante el proceso de “Spray-Dry” [1,2]. En general, las curvas de flujo muestran un comportamiento dilatante (la viscosidad aumenta al tiempo que aumenta la velocidad de cizalla). En el caso de la Y_2O_3 (Fig.5.1 (c)), adiciones del 2 y 5 wt.% tienden a suavizar el comportamiento dilatante hacia un comportamiento cuasi-newtoniano.

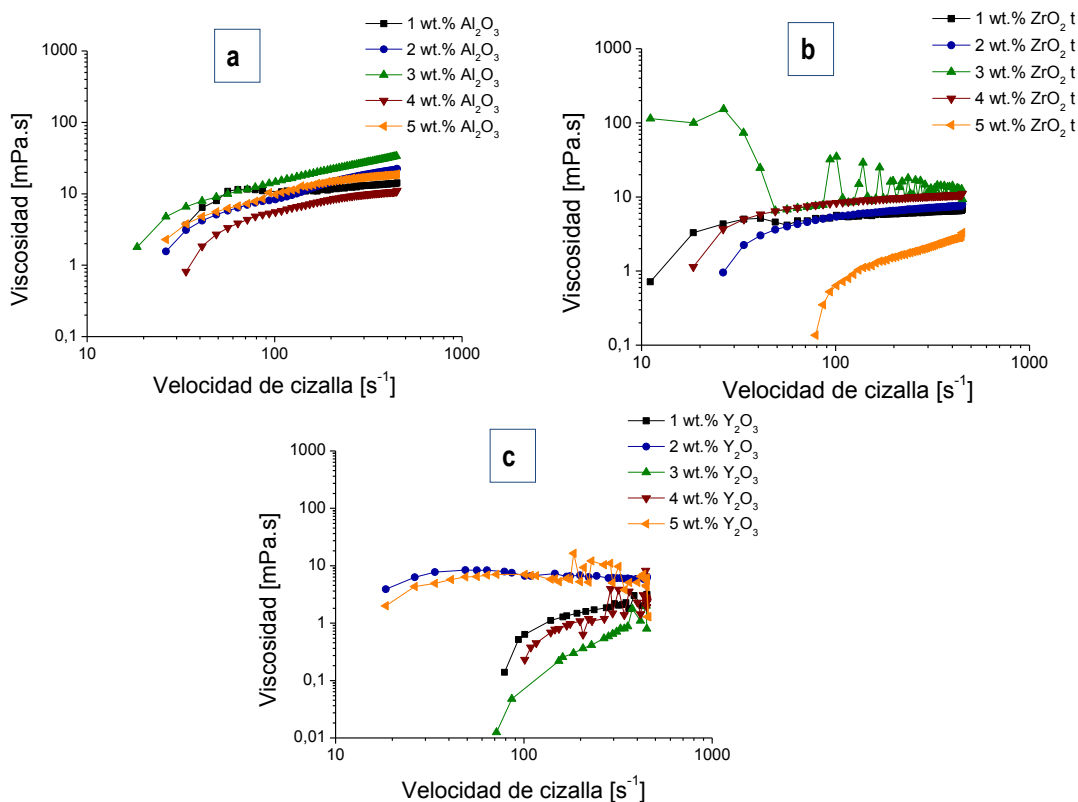


Fig.5.1. Evolución de la viscosidad con la velocidad de cizalla de las curvas de flujo de las mezclas Ti+ 1-5 wt.%:

(a) Al_2O_3 , (b) ZrO_2 y (c) Y_2O_3

La Fig.5.2 muestra la evolución de los valores de viscosidad medidos para una velocidad de cizalla fija de 100 s^{-1} frente a la fracción en volumen de contenido total de sólidos en las suspensiones.

Se puede observar que el PAA (ácido poliacrílico) es un dispersante efectivo que permite la incorporación de partículas de Al_2O_3 , ZrO_2 e Y_2O_3 hasta un 5 wt.%. Se aprecia que la introducción de partículas reduce los valores de viscosidad con respecto a la suspensión de Ti 10 sin partículas cerámicas, incluso teniendo en cuenta que la incorporación de las partículas cerámicas genera un aumento en el contenido total de sólidos de hasta el 52,5 vol.%. Esta disminución de la viscosidad se debe en gran medida a la presencia de una población bimodal de partículas muy bien dispersa en suspensión [3,4]. El efecto de la distribución bimodal del tamaño de partícula sobre el comportamiento del flujo de las mezclas de Ti evidencia que el dispersante PAA presenta un papel activo que permite introducir cantidades de partículas de Al_2O_3 , ZrO_2 e Y_2O_3 de hasta el 5 wt.%, manteniendo los valores de viscosidad de las mezclas bajos para el proceso de consolidación por "Spray-Dry" [$< 50 \text{ mPa.s}$].

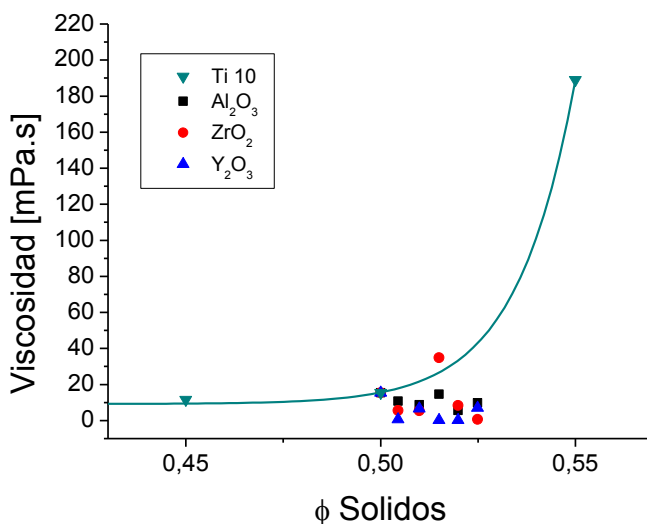


Fig.5.2. Valores de viscosidad para una velocidad de cizalla de 100 s^{-1} frente a la fracción en volumen total de sólidos para las mezclas preparadas con diferentes cantidades de partículas de Al_2O_3 , ZrO_2 e Y_2O_3 con PAA como dispersante

En función de estos resultados se decidió trabajar en primera instancia con las mezclas más simples de Ti+1 wt.% de Al_2O_3 , ZrO_2 e Y_2O_3 a fines comparativos y en segundo lugar con mezclas de Ti+5 wt.% Al_2O_3 para estudiar el máximo contenido de partículas cerámicas que admite la suspensión manteniendo los valores de viscosidad dentro de los márgenes de procesabilidad mediante el proceso de "Spray-Dry". La Fig.5.3 muestra la evolución de la viscosidad de las mezclas de Ti con 1 wt.% con las diferentes partículas cerámicas. En ella se aprecia que la mezcla de Ti con 1 wt.% Y_2O_3 presenta los menores valores de viscosidad en todo el rango ensayado debido a la mejor dispersión de las partículas en suspensión que mejoran el comportamiento del

flujo con respecto a la suspensión de Ti 10 mientras que las mezclas de Ti con 1 wt.% Al_2O_3 y 1 wt.% ZrO_2 muestran valores de viscosidad muy similares a la suspensión de Ti 10.

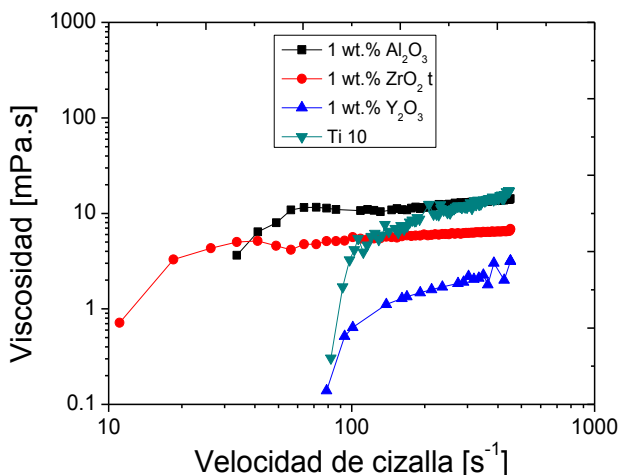


Fig.5.3. Evolución de la viscosidad con la velocidad de cizalla de las curvas de flujo de las mezclas Ti+ 1 wt.% Al_2O_3 , ZrO_2 e Y_2O_3

A las mezclas de Ti+ 1 wt.% Al_2O_3 , ZrO_2 e Y_2O_3 se le añadió 2 wt.% PVA (polivinilalcohol) como ligante para ayudar a la formación de gránulos en el proceso de “Spray-Dry”, según los estudios anteriores para consolidar las suspensiones de Ti 10 (capítulo 4.2), para conseguir gránulos esféricos y densos con una distribución homogénea y compacta.

5.2 OBTENCIÓN DE GRÁNULOS DE Ti 10 CON LAS DIFERENTES PARTÍCULAS CERÁMICAS (Al_2O_3 , m- ZrO_2 , t- ZrO_2 e Y_2O_3) MEDIANTE EL PROCESO DE “SPRAY-DRY”

Ajustadas y definidas las condiciones necesarias para obtener mezclas estables y homogéneas de Ti+1 wt.% Al_2O_3 , m- ZrO_2 , t- ZrO_2 e Y_2O_3 , se procedió a consolidar las mismas mediante el proceso de atomización por “Spray-Dry”, con el fin de obtener al igual que en las suspensiones de Ti elemental, gránulos con alta densidad de empaquetamiento y con una alta compresibilidad para su procesamiento por ruta SD-CPS.

La Fig.5.4 (a) muestra una visión general de los gránulos de Ti+1 wt.% Al_2O_3 después del proceso de atomización por “spray-dry”, al igual que los gránulos de Ti+1 wt.% m- ZrO_2 , t- ZrO_2 e Y_2O_3 que presentan similar aspecto compuestos por gránulos esféricos. En todos los casos se muestran gránulos densos con formas regulares y tamaños comprendidos entre 50 y 300 μm . En la Fig.5.4 (b) se observa un gránulo de Ti+1 wt.% Al_2O_3 que muestra una alta densidad de empaquetamiento, así como una distribución homogénea de partículas de Ti. Las Fig.5.4 (c), (d), (e) y (f) muestran partículas de Al_2O_3 , m- ZrO_2 , t- ZrO_2 e Y_2O_3 respectivamente, dispersas homogéneamente en la superficie de las partículas de Ti.

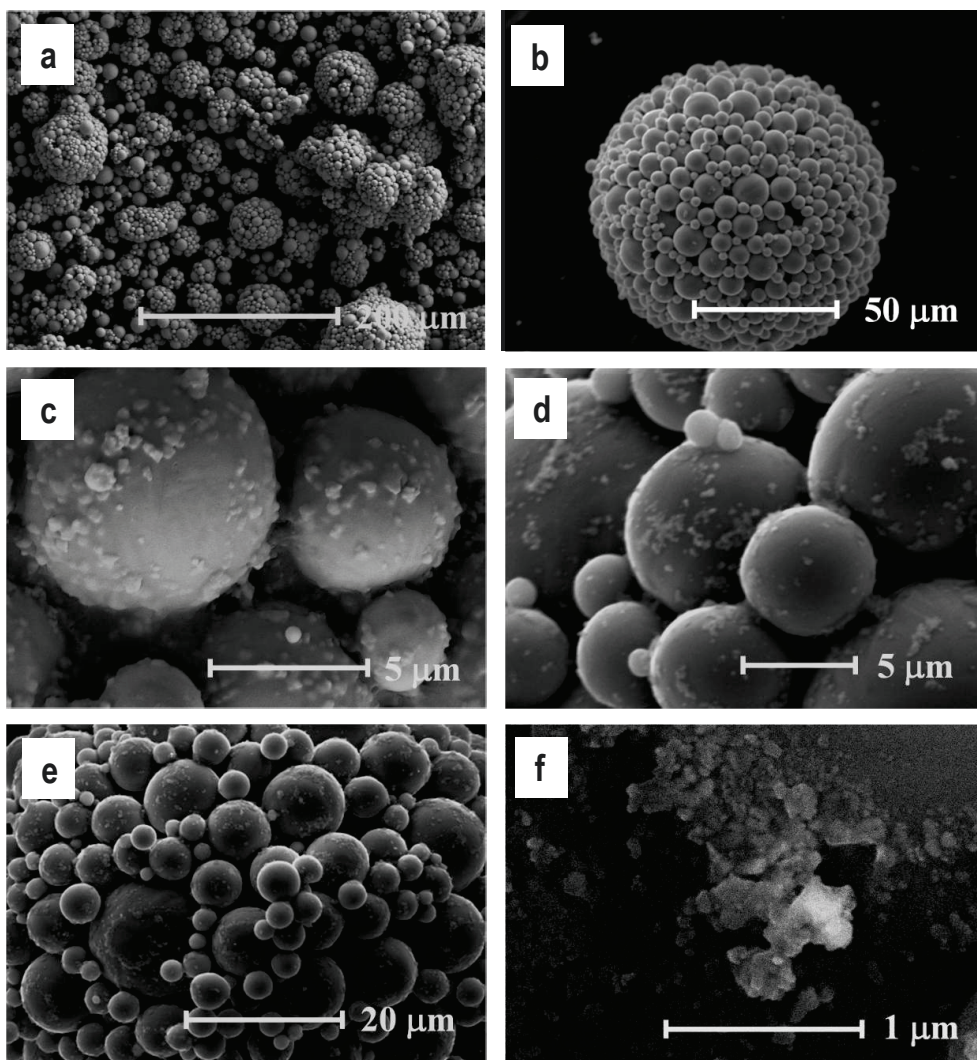


Fig.5.4. (a) Imágenes de SEM de: (a) Visión general de los gránulos esféricos de Ti+1 wt.% Al₂O₃ (b) gránulo de Ti+1 wt.% Al₂O₃ aislado; detalle de gránulos de Ti con partículas dispersas de (c) Al₂O₃, (d) m-ZrO₂, (e) t-ZrO₂ e (f) Y₂O₃ distribuidas homogéneamente en la superficie de las partículas de Ti

En todos los casos, la ausencia de partículas de polvo sin aglomerar confirma que las condiciones utilizadas en el proceso son las adecuadas para la correcta preparación de los polvos.

Por otro lado, se atomizó por “spray dry” la suspensión de Ti con 5 wt.% de Al₂O₃-2% PVA para estudiar cómo se distribuye un mayor contenido de partículas cerámicas en la superficie del Ti. En la Fig.5.5 (a) y (b) se observa la distribución homogénea de partículas de Al₂O₃ cubriendo por completo la superficie de las partículas de Ti formando estructuras del tipo core-shell [5,6,7]. Este tipo de estructuras pueden ofrecer una mejora en las propiedades mecánicas del material final en

función de las necesidades, pero por contrapartida puede dificultar el procesamiento de los gránulos por vía pulvimetalúrgica, como se explicará mas adelante.

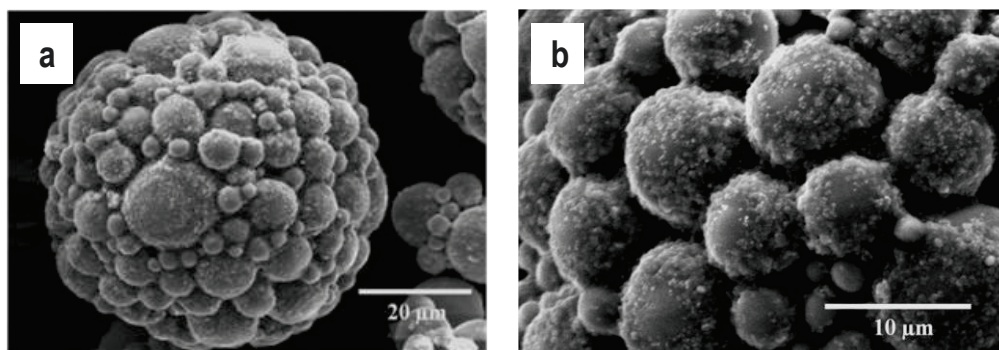


Fig.5.5. (a) Gránulo esférico de Ti+5 wt.% Al_2O_3 (b) Detalle de un gránulo de Ti+5 wt.% Al_2O_3 en donde se pueden encontrar alojadas las partículas de Al_2O_3 en la superficie de las partículas de Ti cubriéndolas por completo

Al igual que en las suspensiones de Ti 10 se añadió 2 wt.% PEG (respecto del Ti) como ligante (capítulo 4.3) a las suspensiones de Ti con 1 y 5 wt.% Al_2O_3 con el fin de comparar los aglomerados obtenidos tanto con PVA como con PEG.

En la Fig.5.6 (a) se observa una imagen de SEM de los gránulos de Ti 10 con 1 wt.% Al_2O_3 y 2 wt.% PEG y en la Fig.5.6 (b) se observa un detalle de la distribución de las partículas de Al_2O_3 en la superficie del Ti. La Fig.5.6 (a) muestra gránulos densos de Ti 10 con una distribución homogénea de tamaños y de manera análoga para el caso de Ti 10 con 5 wt.% Al_2O_3 y 2 wt.% PEG se obtienen gránulos con las mismas características. La Fig.5.6 (b) muestra para el caso de los gránulos de Ti 10 con 1 wt.% Al_2O_3 y 2% PEG que las partículas de Al_2O_3 se encuentran aglomeradas entre si y distribuidas de forma no homogénea en la superficie de Ti. Este comportamiento se repite de manera más marcada en los gránulos de Ti 10 con 5 wt.% Al_2O_3 y 2% PEG (Fig.5.6 (c)) en el que se observa una gran aglomeración de partículas de Al_2O_3 en la superficie, las cuales están concentradas en determinadas zonas de la superficie del Ti al contrario de lo que ocurría en los gránulos de Ti 10 con 5 wt.% Al_2O_3 y 2 wt.% PVA que se encontraban dispersas de manera uniforme en la superficie del Ti.

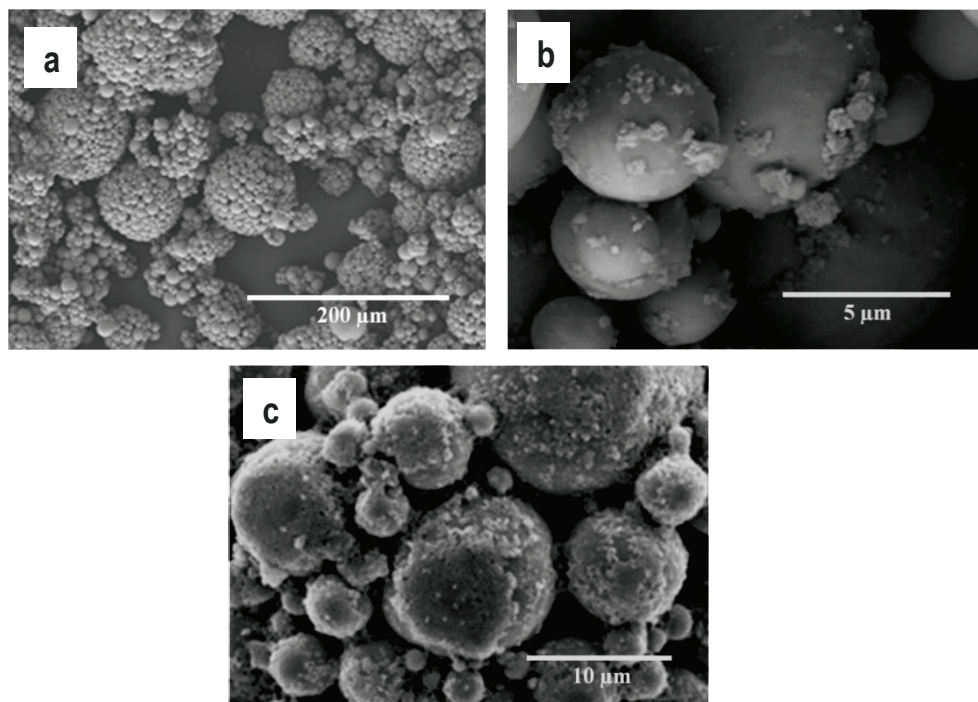


Fig.5.6. (a) Gránulos con morfología esférica de Ti 10 +1 wt.% Al_2O_3 con 2% PEG (b) Detalle de un gránulo de Ti 10+1 wt.% Al_2O_3 -2% PEG en donde se pueden encontrar alojadas las partículas de Al_2O_3 en la superficie de las partículas de Ti cubriéndolas por completo (c) Detalle de un gránulo de Ti 10+5 wt.% Al_2O_3 y 2% PEG donde se observa aglomeración de partículas de Al_2O_3 en determinadas zonas de la superficie del Ti

5.3 PROCESAMIENTO DE LOS GRÁNULOS DE Ti CON Al_2O_3 , m- ZrO_2 , t- ZrO_2 e Y_2O_3 MEDIANTE RUTA PULVIMETALURGICA CONVENCIONAL (PRENSADO Y SINTERIZACIÓN, SD-CPS)

5.3.1 Prensado uniaxial en frio

A fin de comparar la compresibilidad tanto del polvo comercial de Ti 45 como de los gránulos de Ti 10, Ti 10+1 wt.% de las diferentes partículas cerámicas y Ti 10+5 wt.% Al_2O_3 se decidió someter a los polvos a un estudio de compresibilidad. En la Fig.5.7 se muestra las curvas de compresibilidad del polvo comercial de Ti 45 y de los gránulos de Ti 10, Ti 10+1 wt.% Al_2O_3 , m- ZrO_2 , t- ZrO_2 e Y_2O_3 junto a Ti 10+5 wt.% Al_2O_3 , todos ellos con PVA como ligante. En la gráfica se representa la densidad relativa en verde, expresada como porcentaje de la teórica, frente a la presión de compactación en MPa. De la gráfica extraemos que tanto el polvo granulado de Ti 10 sin partículas cerámicas, Ti 10 con 1 wt.% con las diferentes partículas cerámicas y Ti 10 con 5 wt.% Al_2O_3 mejoran el comportamiento a prensado cuando se compara con el polvo de Ti 45 elemental (comercial) que presenta mayor tamaño de partícula. Se puede observar también como el polvo granulado de Ti 10 sin partículas cerámicas presenta los mayores valores de densidad en verde

comparado con los gránulos de Ti+1 wt.% Al_2O_3 , m-ZrO₂, t-ZrO₂ e Y₂O₃ y Ti+5 wt.% Al_2O_3 en todo el rango de presiones estudiadas. Como se ha dicho anteriormente la mayor densidad en verde de los gránulos de Ti 10 se debe a una mejor distribución de tamaño de partícula y a un empaquetamiento más compacto, gracias al empleo de los gránulos y a la incorporación del PVA como ligante. La razón por la que los gránulos de Ti+1 wt.% Al_2O_3 , m-ZrO₂, t-ZrO₂ e Y₂O₃ presentan menor densidad que los gránulos de Ti 10 es debida a que las partículas cerámicas que son más duras que el Ti y presentan mayor resistencia a compresión actúan como inclusiones incrementando el límite elástico, dificultado con ello su comportamiento a prensado. Por tanto, los gránulos de Ti 10 con partículas cerámicas presentan mejor comportamiento a prensado con respecto al polvo elemental de Ti 45 comercial pero presentan peor comportamiento con respecto a los gránulos de Ti 10 sin partículas, debido a los contactos entre partículas cerámicas, que disminuyen la compresibilidad de los polvos de Ti. Estos resultados demuestran que los polvos esféricos de Ti+1 wt.% Al_2O_3 , m-ZrO₂, t-ZrO₂ e Y₂O₃ y Ti+5 wt.% Al_2O_3 con 2% PVA se pueden procesar con éxito por prensado en frío, logrando valores de densidad en verde superiores a los obtenidos por polvos con mayor tamaño de partículas y que presentan forma irregular [8].

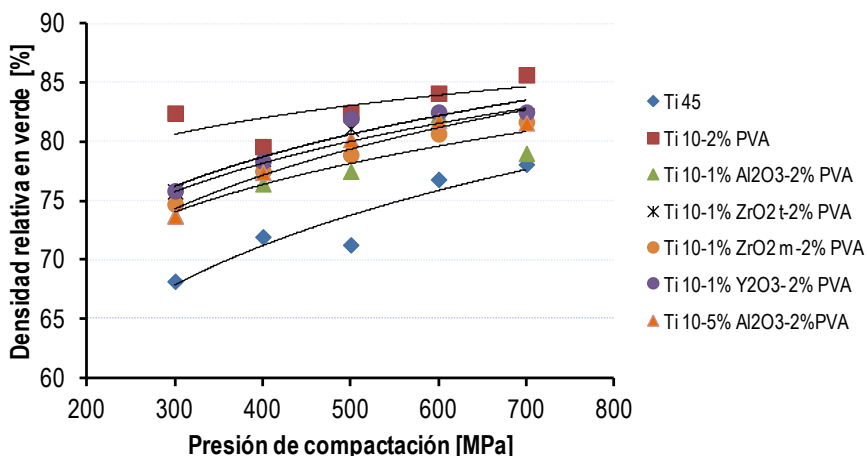


Fig.5.7. Curvas de compresibilidad del polvo comercial de Ti 45, de los gránulos de Ti 10 y de los gránulos de Ti+1 wt.% Al_2O_3 , m-ZrO₂, t-ZrO₂ e Y₂O₃, todos ellos presentan PVA como ligante

Al igual que en el caso de los gránulos Ti (capítulo 4.4), se decidió compactar las piezas a 600 MPa en todos los materiales para poder comparar con el Ti elemental en las mismas condiciones de procesado, y porque el aumento de densidad que proporciona el aumento de presión entre 600 y 700 MPa no es significativo.

Por otro lado, se estudió el comportamiento a prensado de los gránulos de Ti 10+1 y 5 wt.% Al_2O_3 con 2 wt.% PEG (polietilén glicol) como ligante junto al polvo comercial de Ti 45 y los gránulos de Ti 10 sin partículas cerámicas con 2 wt.% de PEG. En la Fig.5.8 se representa la densidad relativa en verde, expresada como porcentaje de la teórica, frente a la presión de compactación en MPa

para los gránulos de Ti 10+1 y 5 wt.% de partículas de Al_2O_3 además del polvo elemental de Ti 45 y los gránulos de Ti 10 con 2 wt.% PEG a modo de comparativa.

De la gráfica podemos extraer que el polvo granulado de Ti con 1 wt.% Al_2O_3 y 2% PEG como ligante también presenta mayor densidad relativa en verde para todo el rango de presiones estudiado comparado con el polvo de Ti 45 sin granular e incluso presenta valores de densidad relativa en verde similares a los gránulos de Ti 10 con 2% PEG y en algún caso como es para una presión de 600 MPa alcanza un valor superior. Cuando aumentamos el porcentaje de partículas cerámicas hasta el 5 wt.% y con 2% PEG se observa un mejor comportamiento a prensado comparado con el polvo elemental de Ti 45, lo que se traduce en mayores valores de densidad relativa en verde hasta 600 MPa, pero muestra peor comportamiento a prensado cuando es comparado con los gránulos de Ti 10 con 2 wt.% PEG y los gránulos de Ti+1 wt.% Al_2O_3 con 2% PEG. Este es debido al contacto entre partículas cerámicas, las cuales dificultan el proceso de prensado, como se explicó anteriormente para el caso de los polvos de Ti y Ti con partículas cerámicas con PVA como ligante.

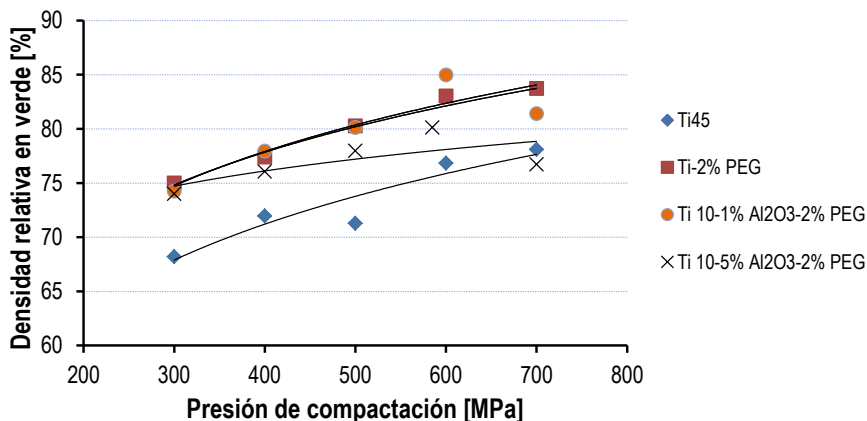


Fig.5.8. Curvas de compresibilidad del polvo comercial de Ti 45, de los gránulos de Ti 10 y de los gránulos de Ti+1 wt.% Al_2O_3 2% PEG y Ti+5 wt.% Al_2O_3 2% PEG

En la Tabla 5.1 se muestran los valores de densidad relativa en verde (% respecto de la teórica) para todos los materiales. Si atendemos a los valores de densidad relativa en verde para el Ti 10 y el material Ti+1wt.% Al_2O_3 y 5wt.% Al_2O_3 con PVA y PEG como ligante se puede observar que no existen diferencias significativas entre ellos, siendo los valores de densidad relativa ligeramente superiores para el Ti 10 y Ti10+5wt.% Al_2O_3 y PVA como ligante mientras que el material Ti+1wt.% Al_2O_3 con PEG presenta un valor de densidad relativa ligeramente superior al Ti+1wt.% Al_2O_3 y PVA. Por tanto, al presentar diferencias tan pequeñas en los valores de densidad relativa para los materiales tanto con PVA como con PEG, la elección del ligante se hizo en base al que proporcionaba la mayor homogeneidad en la distribución de partículas cerámicas sobre la superficie de Ti, en este caso el PVA como se deduce de la Fig.5.4 y Fig.5.5.

Tabla 5.1. Densidad relativa en verde (% respecto de la teórica) de todos los materiales prensados a 600 MPa

Material		
Ti 45	76,8±0,01	
Material	PVA	PEG
Gránulo Ti 10	84,1±0,01	83,0±0,01
Ti10+1wt.% Al ₂ O ₃	82,3±0,01	85,0±0,01
Ti10+5wt.% Al ₂ O ₃	81,8±0,01	80,1±0,01
Ti10+1wt.% m-ZrO ₂	80,7±0,01	---
Ti10+1wt.% t-ZrO ₂	81,8±0,01	---
Ti10+1wt.% Y ₂ O ₃	82,5±0,01	---

Por tanto, podemos concluir que el proceso de granulación de las suspensiones de Ti y Ti con partículas cerámicas mediante el proceso de “spray-dry” mejora considerablemente el comportamiento a prensado del polvo elemental de Ti 10 cuando se compara con el polvo comercial de Ti 45.

5.3.2 Análisis térmico: Análisis térmico diferencial-termogravimetría (ATD-TG)

Se decidió realizar un estudio mediante análisis térmico diferencial (ATD-TG) con un doble fin: determinar la temperatura de transición $\alpha \leftrightarrow \beta$ y conocer el comportamiento a oxidación de todos los materiales de Ti con partículas cerámicas. Para ello se han incluido los datos del estudio ATD/TG del polvo de Ti 10 comercial y de los gránulos de Ti 10 con fines comparativos (capítulo 4.4.3). En la Fig.5.9 se muestran las curvas de ATD-TG para el polvo elemental de Ti 10, los gránulos de Ti 10 y los gránulos de Ti+1 wt.% Al₂O₃, m-ZrO₂, t-ZrO₂ e Y₂O₃. Como se puede observar en las curvas de ATD, todas muestran un pico endotérmico correspondiente a la temperatura de transición alfa-beta del Ti. En la Tabla 5.2 se observa la temperatura máxima del pico de transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$, para todos los polvos. En el caso del polvo comercial de Ti 10 el pico está centrado en torno a 898 °C y para los gránulos de Ti 10 esta temperatura se encuentra en 900 °C. Como se dijo anteriormente en el capítulo 4.4.3, esta temperatura es especialmente sensible a la presencia de elementos intersticiales como el oxígeno que actúa como estabilizador de la fase alfa retrasando la transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$, es decir, la transformación ocurre a mayores temperaturas. Para el caso del polvo de Ti 10 y de los gránulos de Ti 10 dado que el pico aparece a similar temperatura se puede afirmar que los gránulos de Ti 10 no añaden oxígeno extra en esta etapa del procesado como se afirmó en el capítulo 4.4. Si atendemos a las curvas termogravimétricas (TG), estas nos indican un comportamiento muy diferente entre el polvo de Ti 10 y los gránulos de Ti 10. El polvo de Ti 10 gana masa al aumentar la temperatura, debido a la oxidación que sufre, mientras que los gránulos de Ti 10 muestran una disminución de la masa hasta los 400 °C debido a la eliminación del ligante (PVA) y se mantiene constante hasta el final

del ensayo. Como se comentó en el capítulo 4.4, este resultado presenta cierta importancia porque nos indica que el procesamiento coloidal no sólo no introduce oxígeno adicional al sistema, sino que lo protege frente a la oxidación, puesto que no presenta ganancia de masa al aumentar la temperatura.

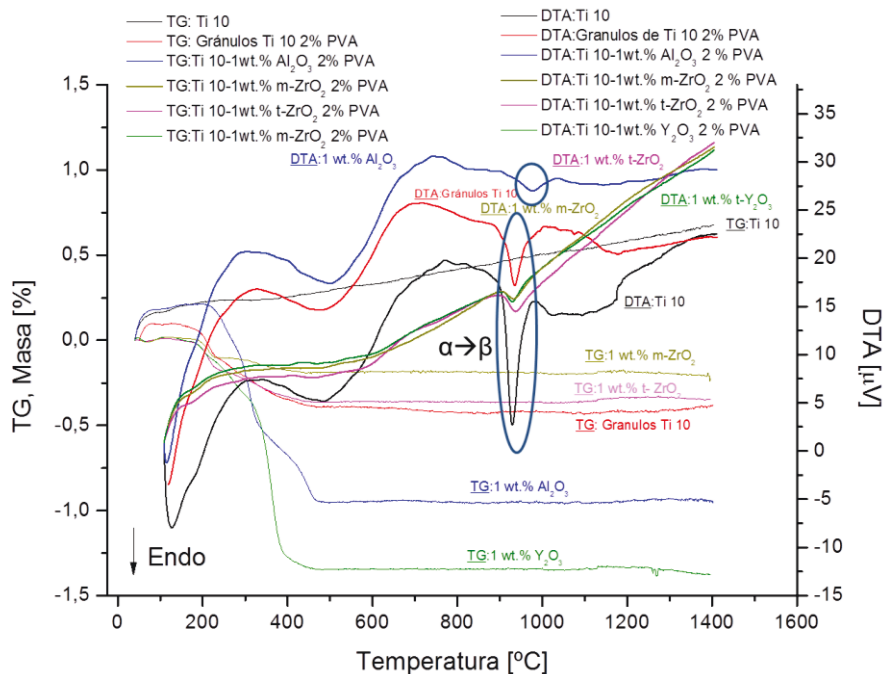


Fig.5.9. Curvas de ATD-TG para el polvo elemental de Ti 10, gránulos de Ti 10 y los gránulos de Ti+1 wt.% de todas las partículas cerámicas obtenidos por Spray-Dry

Si analizamos ahora el comportamiento de los gránulos de Ti 10 con partículas cerámicas podemos observar que todos presentan similar comportamiento a los gránulos de Ti 10. Para el caso de los gránulos de Ti 10+1 wt.% Al_2O_3 el pico de transición de fase aparece centrado en 950 °C. Se puede apreciar que la temperatura de β transus se ha incrementado en 50 °C retrasando la transformación $\alpha \rightarrow \beta$. Este hecho se debe fundamentalmente a que tanto el Al como el O, elementos alforgenos en el Ti se pueden encontrar total o parcialmente disueltos en la matriz de Ti, lo que explicaría el aumento de la temperatura de transformación alotrópica del Ti. Atendiendo a la curva termogravimétrica de los gránulos de Ti+1 wt.% Al_2O_3 , esta presenta un comportamiento análogo a la de los gránulos de Ti 10, es decir, se produce una disminución de masa hasta 450 °C y luego permanece estable durante todo el ensayo. Esta disminución de peso se atribuye al igual que en el caso de los gránulos de Ti 10 a la eliminación del ligante (PVA). La pérdida del ligante se produce en mayor medida cuando se compara con los gránulos de Ti 10 alcanzando valores en torno a 1 wt.% de pérdida de masa. Si observamos ahora los materiales de Ti con 1 wt.% m-ZrO₂ y 1 wt.% t-ZrO₂ podemos apreciar un ligero aumento en la temperatura de transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$. La temperatura del máximo del pico para el Ti+1 wt.% m-ZrO₂ se encuentra en 902 °C y para el caso

del material de Ti con t-ZrO₂ se halla en 906 °C. Aunque el elemento Zr está considerado principalmente como elemento neutro, ya que estabiliza las dos fases del Ti, tanto la α como la β y se puede disolver en ambas fases, este presenta un comportamiento ligeramente alfégeno o betágeno [9]. El Zr disminuye levemente la temperatura de transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$ a bajas concentraciones de este elemento, y la incrementan a mayores concentraciones [9,10]. Por tanto, la explicación del ligero aumento de la temperatura β transus se debe principalmente a la disolución del O en la matriz del Ti. Por otro lado, si observamos las curvas de TG para ambos polvos granulados podemos apreciar similar comportamiento al de los gránulos de Ti 10; disminución de la masa hasta los 400 °C, y posterior mantenimiento hasta la temperatura final del ensayo 1400°C. La pérdida de masa se atribuye al igual que en los casos anteriores a la eliminación del ligante, pero esta se da en menor medida comparado con los gránulos de Ti 10 + 1wt.% Al₂O₃ e incluso que los gránulos de Ti 10.

Tabla 5.2. Temperaturas del máximo del pico de transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$

Muestra	Máximo del pico [°C]
Ti 10	898
Gránulos de Ti 10	900
Ti 10-1 wt.% Al ₂ O ₃ -2%PVA	950
Ti 10-1 wt.% m-ZrO ₂ -2%PVA	902
Ti 10-1 wt.% t-ZrO ₂ -2%PVA	906
Ti 10-1 wt.% Y ₂ O ₃ -2%PVA	898

Por último, si analizamos la curva de ATD para polvo granulado de Ti 10+1 wt.% Y₂O₃ podemos encontrar el máximo del pico a la misma temperatura que para el polvo elemental de Ti 10 sin granular. Esto nos indica que el Y₂O₃ permanece estable a la temperatura de transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$, es decir, no se disuelve en la matriz de Ti, sino que se mantiene en forma de óxido lo que explicaría que la transformación de fase ocurra a la misma temperatura que el polvo elemental del Ti 10. La curva de TG nos confirma de nuevo el mismo comportamiento al igual que el resto de los gránulos en el que se produce la mayor pérdida del ligante en torno al 1,4 wt.%.

Teniendo en cuenta los estudios de dilatometría realizados para el polvo elemental de Ti 45 y para los gránulos de Ti 10 (capítulo 4.4), además de los estudios de ATD-TG se decidió utilizar la temperatura de 1100 °C para sinterizar los materiales Ti+1 wt.% Al₂O₃, m-ZrO₂, t- ZrO₂ e Y₂O₃ para asegurar una alta densidad final en condiciones de bajo coste (baja temperatura y tiempo) y para comparar los materiales entre sí con las mismas condiciones de procesamiento.

5.3.3 Estabilidad termodinámica

Un diagrama de Ellingham es un diagrama que muestra la dependencia de la estabilidad de los compuestos con la temperatura. Cuando las condiciones de temperatura y presión parcial de oxígeno (P_{O2}) son favorables, un óxido metálico puede disociarse siguiendo la reacción de la Ecuación 5.1.

$$M_{e_x} O_{Y \rightarrow x} \cdot M_e + \frac{y}{2} O_2$$

Ecuación 5.1

El diagrama de Ellingham-Richardson permite conocer las condiciones termodinámicas necesarias para la reducción de diferentes óxidos metálicos. Uno de los objetivos de la tesis es evitar el crecimiento del tamaño de los granos por bloqueo de las fronteras de grano mediante “pinning”; en este sentido vamos a predecir la estabilidad de los óxidos Al_2O_3 , $m-ZrO_2$, $t-ZrO_2$ e Y_2O_3 durante el proceso de sinterización en los materiales base Ti mediante el uso de estos diagramas. En la Fig.5.10 (a) se representa la energía libre de Gibbs (ΔG) (kJ) frente a la temperatura ($^{\circ}C$) para todos los óxidos cerámicos estudiados junto a la posible formación de óxidos de Ti. De la figura podemos extraer que todos los óxidos cerámicos son más estables que el TiO_2 para todo el rango de temperaturas estudiado. Sin embargo, si los comparamos con el TiO podemos observar que el óxido de aluminio (Al_2O_3) a temperaturas $\geq 1100^{\circ}C$ es reducido por el TiO (Fig.5.10 (b)). Para el caso de ZrO_2 e Y_2O_3 , estos óxidos siguen siendo estables en todo el rango de temperaturas. Por tanto, el único óxido que podría disociarse parcialmente y presentar cierta inestabilidad durante el proceso de sinterización ($1100^{\circ}C$) sería la Al_2O_3 .

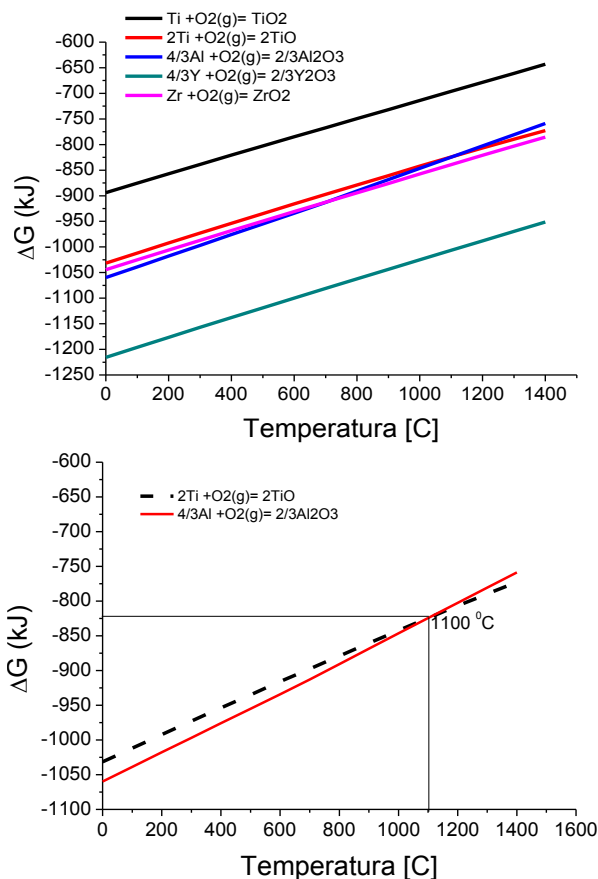


Fig.5.10. (a) Diagramas de Ellingham para predecir la estabilidad de los óxidos Al_2O_3 , $m-ZrO_2$, $t-ZrO_2$ e Y_2O_3

5.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS (Ti+1 wt.% Al_2O_3 , m-ZrO₂, t-ZrO₂ e Y₂O₃)

En la Tabla 5.3 se muestran los valores de densidad, porosidad y contenido de oxígeno de los materiales sinterizados de Ti+1 wt.% de partículas cerámicas y 2 wt.% PVA y, a modo de comparación se incluyen el polvo comercial de Ti 45 y los gránulos de Ti 10. Se observa que todos los materiales de Ti y de Ti con partículas cerámicas presentan una menor porosidad total, abierta y cerrada, así como una mayor densidad, medida tanto por picnometría como por dimensiones comparado con el polvo comercial de Ti 45. Si comparamos entre sí los materiales que contienen partículas, el material de Ti+1 wt.% Al_2O_3 es el que presenta mayor densidad y menor porosidad total, cerrada y abierta, por el contrario, el componente sinterizado de Ti+1 wt.% Y₂O₃ es el que muestra mayor porosidad total. Para los materiales sinterizados de Ti+1 wt.% m-ZrO₂ y Ti+1 wt.% t-ZrO₂, ambos presentan valores de densidad y porosidad similares como queda de manifiesto en la Fig.5.11 (a) y en la Tabla 5.3. Durante el proceso de sinterización, se observó también un aumento del contenido de oxígeno con respecto a los valores de los polvos proporcionados por el fabricante (Tabla 3.1). Para entender mejor el papel del oxígeno, el contenido de oxígeno en la Tabla 5.2 se muestra dividido en dos columnas: la primera indica el contenido de oxígeno total del material medido mediante LECO, y supone la suma del O del polvo de Ti inicial más el O que aportan las partículas cerámicas y el que se recoge durante todo el procesamiento; la segunda columna (O en Ti) indica el contenido de oxígeno que queda tras sustraer el O que aportan las partículas cerámicas del total del contenido de O, asumiendo que las partículas no se disuelven en el titanio. Por tanto esta columna indica el oxígeno que estaría disuelto en el Ti. Comparando este valor con el del polvo inicial se aprecia el incremento de oxígeno del material debido a todas las etapas del procesamiento.

Tabla 5.3. Características de los materiales sinterizados

Tipo de polvo	Densidad (% TD)		Porosidad (%)			O [wt.%]	O en Ti [wt%]
	Picnómetro	Dimensiones	Total	Abierta	Cerrada		
Ti45	95,692±0,006	82,762±0,03	17,2	12,9	4,3	0,661±0,055	0,661
Gránulos de Ti 10	96,025±0,002	95,181±0,03	4,8	0,8	3,9	0,433±0,028	0,433
Ti 10+1 wt.% Al_2O_3	98,743±0,004	96,293±0,03	3,71	2,45	1,26	0,950±0,032	0,45
Ti 10+1 wt.% m-ZrO ₂	96,715±0,005	91,534±0,03	8,47	5,18	3,29	0,603±0,014	0,33
Ti 10+1 wt.% t-ZrO ₂	96,812±0,004	92,733±0,03	7,27	4,08	3,19	0,580±0,025	0,28
Ti 10+1 wt.% Y ₂ O ₃	98,413±0,003	87,702±0,03	12,3	10,71	1,59	0,776±0,023	0,57

Como era de esperar los componentes de Ti sinterizados con partículas presentan mayor contenido en oxígeno total con respecto al Ti 45 y al polvo granulado de Ti 10 debido a la

introducción de las partículas cerámicas en la matriz de Ti. En la Fig.5.11 (b) se aprecia más claramente el reparto del oxígeno total en O disuelto y O proveniente de las partículas cerámicas. El material procesado con partículas de Y_2O_3 presenta mayor contenido de oxígeno disuelto comparado con el material de Ti 10 procesado por SD-CPS, por el contrario los materiales procesados con partículas de ZrO_2 muestran menor contenido de oxígeno disuelto estando incluso por debajo de los niveles del material Ti 10 procesado por SD-CPS confirmado que el procesamiento coloidal en estos materiales no aporta oxígeno extra, mientras que el Ti+1 wt.% Al_2O_3 se mantiene en los mismos niveles de oxígeno disuelto que los gránulos de Ti 10.

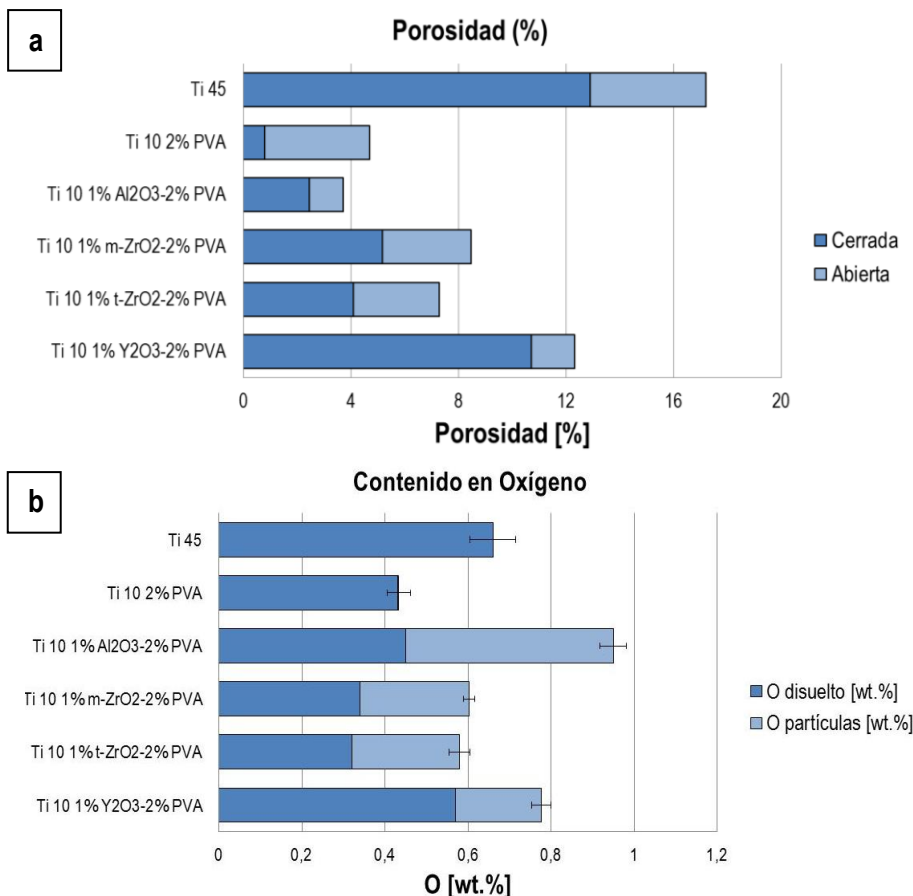


Fig.5.11. (a) Gráfico que muestra la porosidad cerrada y abierta de los distintos materiales sinterizados y (b) gráfico que representa la cantidad de O disuelto y el O proveniente de la adición de partículas cerámicas a las mezclas de Ti

En la Fig.5.12 se representan los difractogramas de rayos X de los materiales sinterizados de Ti con las distintas partículas cerámicas además del polvo elemental de Ti 45 y gránulos de Ti 10 confirmando que efectivamente todos materiales están formados únicamente por la fase alfa de Ti (la ficha utilizada para la identificación de los picos fue JCPDS No 00-044-1294).

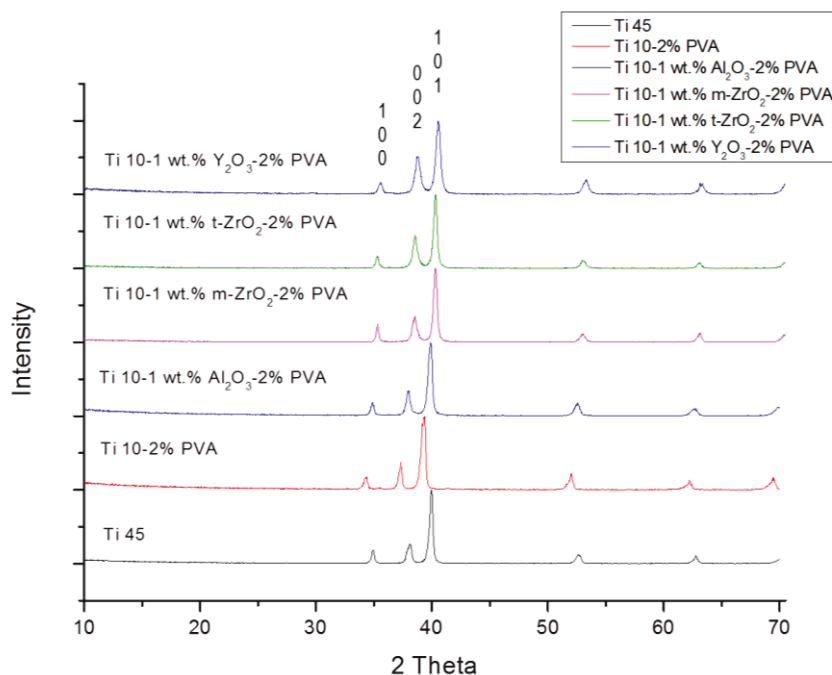


Fig.5.12. Difractogramas de los materiales sinterizados (Ti 45, gránulos de Ti 10, Ti+1wt.% Al_2O_3 , m- ZrO_2 , t- ZrO_2 e Y_2O_3)

A partir de los difractogramas se han calculado los parámetros de red de los materiales de Ti con partículas cerámicas y se han comparado con los parámetros de red teóricos para el Ti elemental con fase alfa (α) que presenta una red hexagonal compacta (HCP) [10], en la que los átomos se disponen a lo largo de la dirección del eje c, así como con los materiales de Ti 45 y los gránulos de Ti 10 calculados en el capítulo 4.5. Estos valores de los parámetros de red se recogen en la Tabla 5.4. Como quedó demostrado en el capítulo 4.5 para los materiales de Ti 45 y los gránulos de Ti 10, a medida que aumenta el contenido de oxígeno la relación de parámetros c/a aumentaba debido a que se producía una distorsión de la red cristalina del Ti, que ofrece una mayor resistencia ante la propagación de dislocaciones de los planos atómicos, y por tanto da lugar a un aumento de la dureza y fragilidad del Ti [11]. Si analizamos ahora los materiales de Ti con partículas de Al_2O_3 , m- ZrO_2 , t- ZrO_2 e Y_2O_3 podemos observar que dicha relación aumenta con la adición de las partículas cerámicas (Fig.5.16). Para el caso del Ti con 1 wt.% Al_2O_3 los parámetros de red se mantienen en el mismo orden que para los gránulos de Ti 10. La explicación puede deberse a que los átomos de Al (se caracterizan por una solubilidad en la fase alfa superior en comparación a la de los elementos isomorfos con el Ti como es el caso del Zr [9]) y O se encuentren completamente disueltos en la matriz del Ti formando solución sólida como se podría derivar del análisis térmico diferencial comentado en el apartado 5.3.2.

Tabla 5.4. Parámetros de red para el Ti con las diferentes partículas cerámicas junto al Ti (datos teóricos), Ti 45 experimental y los gránulos de Ti 10

Muestra	a(Å)	c(Å)	c/a	Contenido en [O %]
Ti (teórico)	2,950	4,683	1,571	----
Ti 45 experimental	2,963	4,714	1,591	0,661±0,055
Gránulos de Ti 10-2% PVA	2,999	4,769	1,590	0,433±0,028
Ti 10-1wt.% Al ₂ O ₃ -2%PVA	2,967	4,733	1,595	0,950±0,032
Ti 10-1wt.% m-ZrO ₂ -2%PVA	2,932	5,388	1,838	0,603±0,014
Ti 10-1wt.% t-ZrO ₂ -2%PVA	2,934	5,386	1,836	0,580±0,025
Ti 10-1wt.% Y ₂ O ₃ -2%PVA	2,902	5,365	1,849	0,776±0,023

La introducción de partículas cerámicas de m-ZrO₂, t-ZrO₂ e Y₂O₃ en la red hexagonal de Ti produce una mayor distorsión en la estructura cristalina del Ti produciendo un alargamiento del eje c y una disminución del eje a con respecto a los valores experimentales de los gránulos de Ti 10. Esto es debido a que los átomos de Zr e Y (Zr e Y poseen mayor radio atómico que el Ti) y O se acomodan en la red HCP del Ti ocupando los huecos octaédricos originando la distorsión de la red cristalina a lo largo del eje c como vieron otro autores [12,13,14]. Para confirmar este hecho es necesario realizar un estudio más profundo mediante análisis por TEM.

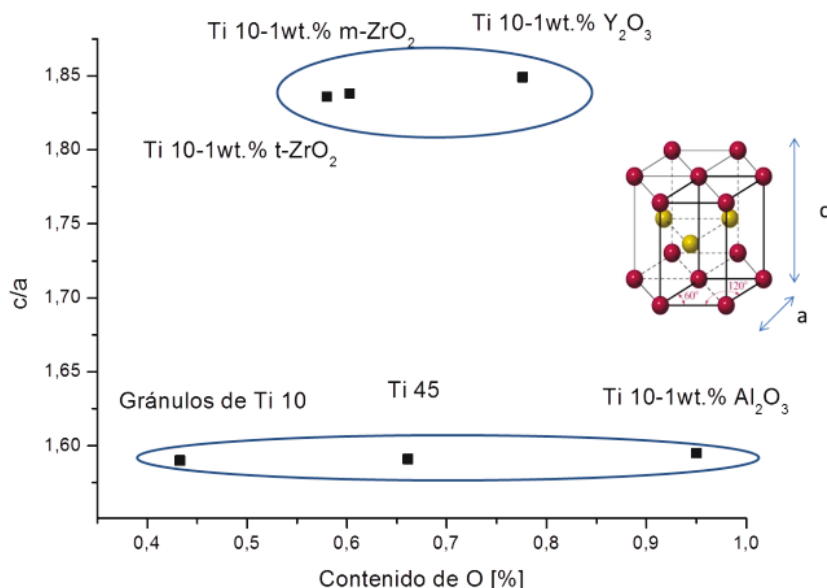


Fig.5.13. Relación de parámetros c/a frente al contenido en oxígeno para los materiales de Ti y Ti con partículas cerámicas

Un ejemplo de cómo se acomodan los átomos en la red HCP en Ti se puede apreciar en la Fig.5.14 para el caso de los átomos de O.

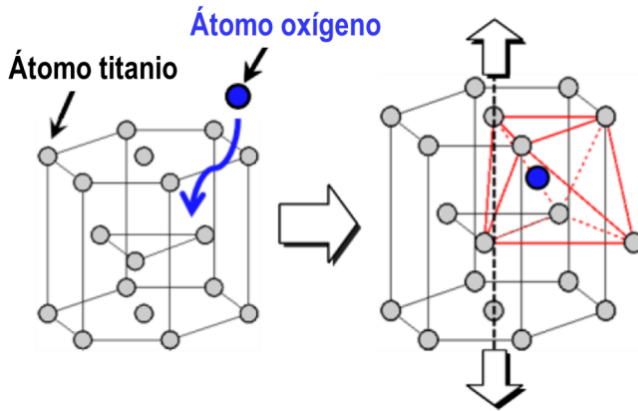


Fig.5.14. Átomos de oxígeno difunden a través de los átomos de Ti produciendo que la red cristalina se extienda en la dirección del eje c

En la Fig.5.15 se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido de las microestructuras de los materiales sinterizados por SD-CPS compuestos por Ti y 1 wt.% de partículas cerámicas. Como se puede apreciar, todos los materiales sinterizados de Ti con partículas cerámicas al igual que el Ti 45 y los gránulos de Ti 10 (capítulo 4.5) presentan microestructuras formadas por granos equiaxiales de fase alfa y poros. Por tanto, las principales diferencias entre los materiales las encontramos en la reducción del tamaño de grano y en la porosidad. Atendiendo a la porosidad, en la Fig.5.15 (a) se observa que el material compuesto por los gránulos de Ti+1 wt.% Al_2O_3 presenta menor porosidad comparado con el resto de materiales y se encuentra principalmente en los bordes de grano, mientras que el material sinterizado de Ti+1 wt.% Y_2O_3 presenta una elevada porosidad y se encuentra uniformemente distribuida como queda de manifiesto en la Fig.5.15 (d). Por otro lado, los materiales compuesto por Ti+1 wt.% ZrO_2 (Fig.5.15 (b) y (c)) presentan porosidad similar y al igual que en el caso de Ti+1 wt.% Y_2O_3 , esta uniformemente distribuida por la matriz de Ti.

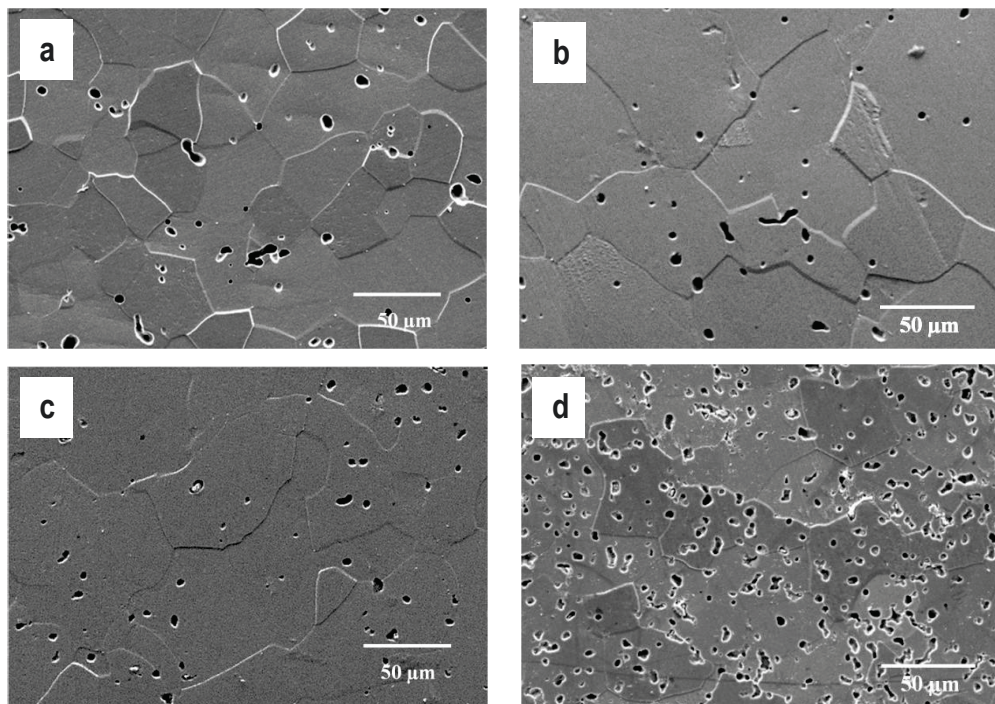


Fig.5.15. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las microestructuras obtenidas de los materiales sinterizados a 1100°C y 30 minutos: (a) Ti 10+ 1wt.% Al_2O_3 , (b) Ti 10+ 1wt.% m- ZrO_2 , (c) Ti 10+ 1wt.% t- ZrO_2 y (d) Ti 10+ 1wt.% Y_2O_3

Si atendemos al tamaño de grano (TG), se midió mediante análisis de imagen como se describió en el capítulo 3.7.3 y de manera análoga al capítulo 4.5 para los materiales Ti 45 procesado por CPS y Ti 10 procesado por SD-CPS se realizó el mismo procedimiento para obtener el TG medio de los materiales de Ti y Ti con partículas cerámicas. En la Fig.5.16 se muestran las imágenes de microscopía óptica utilizadas para el análisis de imagen y en la Tabla 5.5 se muestran los valores obtenidos de (TG) de los materiales de Ti con partículas cerámicas. Los datos del TG se han dividido en tres columnas; la primera de ellas se observa los valores de TG obtenidos para los materiales sinterizados Ti+1wt.% Al_2O_3 , m- ZrO_2 , t- ZrO_2 e Y_2O_3 , en la segunda columna la disminución de TG con respecto al Ti 45 y en la última se muestra la disminución del TG con respecto a Ti10. Con la segunda columna se observa el efecto del tamaño de partícula del polvo de Ti y con la tercera columna se puede apreciar el efecto estrictamente de las partículas cerámicas.

Como resultado de estos análisis se observó una reducción del tamaño de grano del **56 %** para el Ti+ Al_2O_3 , **5%** para el Ti+m- ZrO_2 , **65%** para el Ti+t- ZrO_2 y el **62%** para el Ti+ Y_2O_3 con respecto al Ti45 (procesado por PS). De estos resultados se puede extraer que el empleo de polvo de Ti (<10 μm) de pequeño tamaño de partícula activa la sinterización, permitiendo reducir la temperatura y el tiempo de sinterización limitando el crecimiento de grano dando lugar a la obtención de microestructuras más finas.

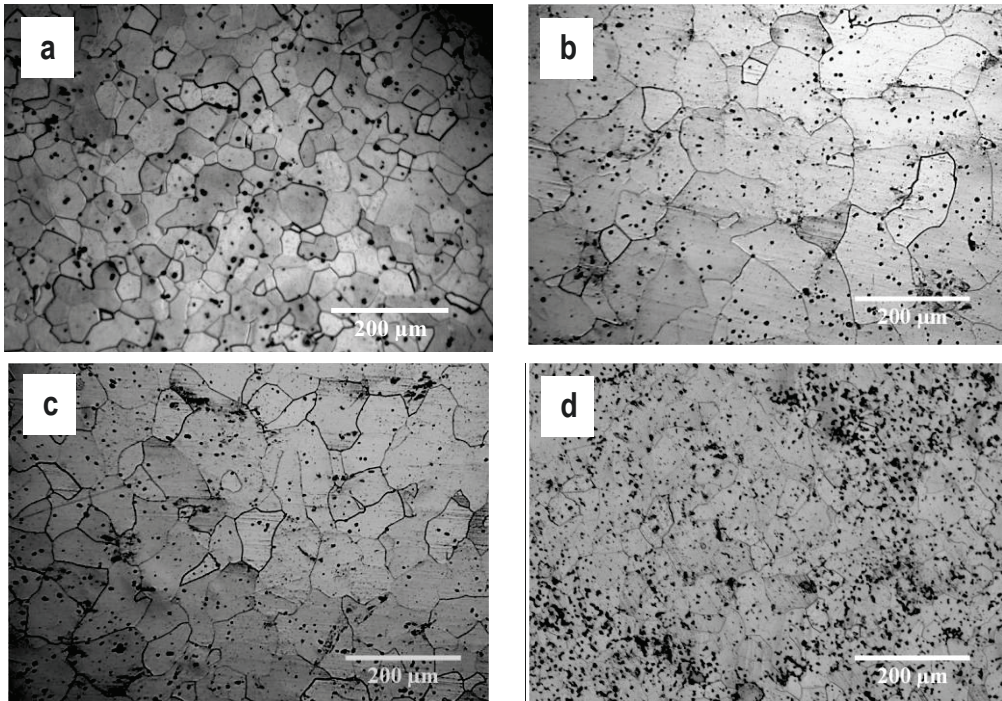


Fig. 5.16. Imágenes de microscopía óptica para los materiales procesados por SD-CPS con partículas (a) Ti+1 wt.% Al_2O_3 , (b) Ti+1 wt.% m- ZrO_2 , (c) Ti+1 wt.% t- ZrO_2 y (d) Ti+1 wt.% Y_2O_3

Si analizamos ahora el efecto que ejercen las partículas cerámicas en la disminución del TG en los materiales de Ti (columna disminución TG con respecto a Ti 10) podemos observar que los materiales compuestos por Ti+1wt.% Al_2O_3 , Ti+1wt.% t- ZrO_2 y Ti+1wt.% Y_2O_3 presentan una reducción del 16%, 25% y 22% respectivamente con respecto al Ti 10 (procesado por SD-CPS), confirmando que la adición de estas partículas cerámicas limita el crecimiento de grano en los materiales de Ti. Por el contrario, se puede apreciar que la adición de 1wt.% m- ZrO_2 no ejerce el efecto deseado sobre el tamaño de grano en el material sino que se ve incrementado en un 35%.

Tabla 5.5. Valores del tamaño de grano (TG) de los componentes de Ti

Tipo de polvo	Tamaño de grano [μm]	Disminución TG con respecto a Ti 45 [%]	Disminución TG con respecto a Ti 10 [%]
Ti45	100	---	---
Gránulos de Ti 10	60	40	---
Ti 10+1 wt.% Al_2O_3	44	56	16
Ti 10+1 wt.% m- ZrO_2	95	5	+35
Ti 10+1 wt.% t- ZrO_2 t	35	65	25
Ti 10+1 wt.% Y_2O_3	38	62	22

Esta disminución del TG debido a la adición de partículas cerámicas confirma la teoría de C.Zener explicada en el capítulo 1.3. Zener propuso que la fuerza motriz para el crecimiento de grano podía ser contrarrestada por una fuerza de pinzamiento ejercida por las partículas situadas en borde de grano [15]. Como consecuencia, el crecimiento podía ser completamente inhibido cuando el tamaño de grano alcanza un tamaño crítico (R_c) dado por:

$$R_c = \frac{4r}{3f} \quad \text{Ecuación 5.2}$$

donde R_c es el límite de Zener, r el radio de las partículas y f la fracción en volumen de partículas. Así pues, si $R_{\text{experimental}} > R_c$ ($R_{\text{experimental}}$ es el tamaño de grano medio obtenido y R_c es el radio crítico que no crecerá ni disminuirá como consecuencia de un equilibrio entre la fuerza impulsora del crecimiento y la fuerza de pinzamiento ejercida por las partículas) se producirá el efecto “pinning” inhibiendo el crecimiento de grano por la adición de partículas de segunda fase. Por tanto, al variar la reducción del tamaño de las partículas y/o el aumento de su fracción en volumen da lugar a una reducción del tamaño de grano final del material. De este modo, teniendo en cuenta el tamaño de las partículas cerámicas (capítulo 3.2) y la fracción en volumen de las partículas añadidas (1wt.% de cada óxido) podemos predecir si se producirá el efecto pinning, y por tanto una reducción en el tamaño de grano del material final (Tabla 5.6).

Tabla 5.6. Cálculo del R_c según la ecuación de Zener

Partículas	Tamaño de partícula (DV_{50}) [μm]	$R_{\text{experimental}}$	R_c [μm]	Efecto pinning
Al_2O_3	0,40	44	23,2	Sí
m-ZrO_2	0,30	95	28,1	Sí
t-ZrO_2	0,40	35	33,5	Sí
Y_2O_3	0,030	38	2,09	Sí

A la vista de los resultados se puede observar que con solo la adición de 1wt.% de las diferentes partículas cerámicas se debe producir el efecto “pinning” inhibiendo el TG en los materiales de Ti. Estos resultados concuerdan con los TG obtenidos para los materiales de Ti.

Así pues, las microestructuras mostradas en la Fig.5.15. y Fig.5.16 están en concordancia con los datos representados en la Tabla 5.3. Como quedó demostrado en el capítulo 4.5, la reducción del tamaño de partícula del polvo de Ti conducía a un menor tamaño de grano en las microestructuras sinterizadas debido a la reducción de la temperatura y tiempo de sinterización, que permitía controlar el tamaño de grano si lo comparamos con el material de Ti 45 procesado por CPS con las mismas condiciones de procesamiento. Si atendemos a los componentes de Ti con partículas cerámicas procesados por SD-CPS se observa que aumenta la densidad de los materiales sinterizados con respecto al Ti 10 sin partículas, obteniendo piezas con 98% de densidad teórica ($\text{Ti}+\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ti}+\text{Y}_2\text{O}_3$) a temperaturas tan bajas como son 1100 °C; además, la introducción de

partículas cerámicas causa en general la disminución del tamaño grano como quedó demostrado en la introducción de esta tesis (capítulo 1.5.1) [16,17], como cabía esperar, si bien los mecanismos por los que ocurre el control del tamaño de grano son diferentes según las partículas utilizadas. Para estudiar estos mecanismos a continuación se estudian las microestructuras de los componentes de Ti con las diferentes partículas. Recordemos que el objetivo principal de la adición de partículas cerámicas era frenar el crecimiento de los granos mediante el bloqueo de las fronteras de grano por efecto “pinning” o mediante disolución sólida “solution drag”. En este sentido, vamos a estudiar en detalle los bordes de grano en busca de las partículas cerámicas. En la Fig.5.17 (a) se puede observar granos de Ti de fase alfa para el material de $\text{Ti}+\text{Al}_2\text{O}_3$, si estudiamos esa zona a mayores aumentos podemos ver que no se aprecia la presencia de las partículas de Al_2O_3 (Fig.5.17 (b)), indicando la posible disolución de las mismas hecho que predecía el análisis de estabilidad termodinámica (diagrama de Ellingham) para el óxido de aluminio (Al_2O_3). Para confirmar este hecho, se decidió realizar un estudio más profundo de esta zona mediante análisis con el microscopio de fuerzas atómicas (AFM) y por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM). Los análisis mediante AFM se pueden encontrar en la Fig.5.17 (c) en la que se muestra un análisis detallado de los bordes de grano del material $\text{Ti}+1\text{wt.}\% \text{Al}_2\text{O}_3$. Se realizó el análisis en varios bordes de grano en los que no se pudo encontrar presencia alguna de partículas de Al_2O_3 . Así pues, fue necesario recurrir a análisis mediante HR-TEM para encontrar la presencia de Al_2O_3 o confirmar la disolución de las mismas. Las Fig. 5.18 (a) y (b) muestran un detalle de los bordes de grano en diferentes zonas del material que nos indican la no presencia de partículas de Al_2O_3 ; solamente se puede confirmar la presencia de Ti α confirmado por las distancias interplanares obtenidas de los difractogramas del material $\text{Ti}+\text{Al}_2\text{O}_3$ (Fig.5.12) y nos empiezan a revelar la posible disolución de las mismas (distancia interplanar del material $\text{Ti}+1\text{wt.}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ obtenida del difractograma (Fig.5.12); $d_{(101)}= 2,26\text{\AA}$ y $d_{(100)}= 2,57\text{\AA}$). Para comprobar este dato se analizó mediante EDS diferentes zonas del material y en todas ellas se confirmó la presencia de Al y O, confirmando que las partículas de Al_2O_3 se encuentran disueltas completamente en Al y O en la matriz de Ti. La disolución de ambos elementos en la matriz de Ti frena el crecimiento de los granos describiendo un mecanismo de control del tamaño de grano mediante “solution drag”. [18,19,20].

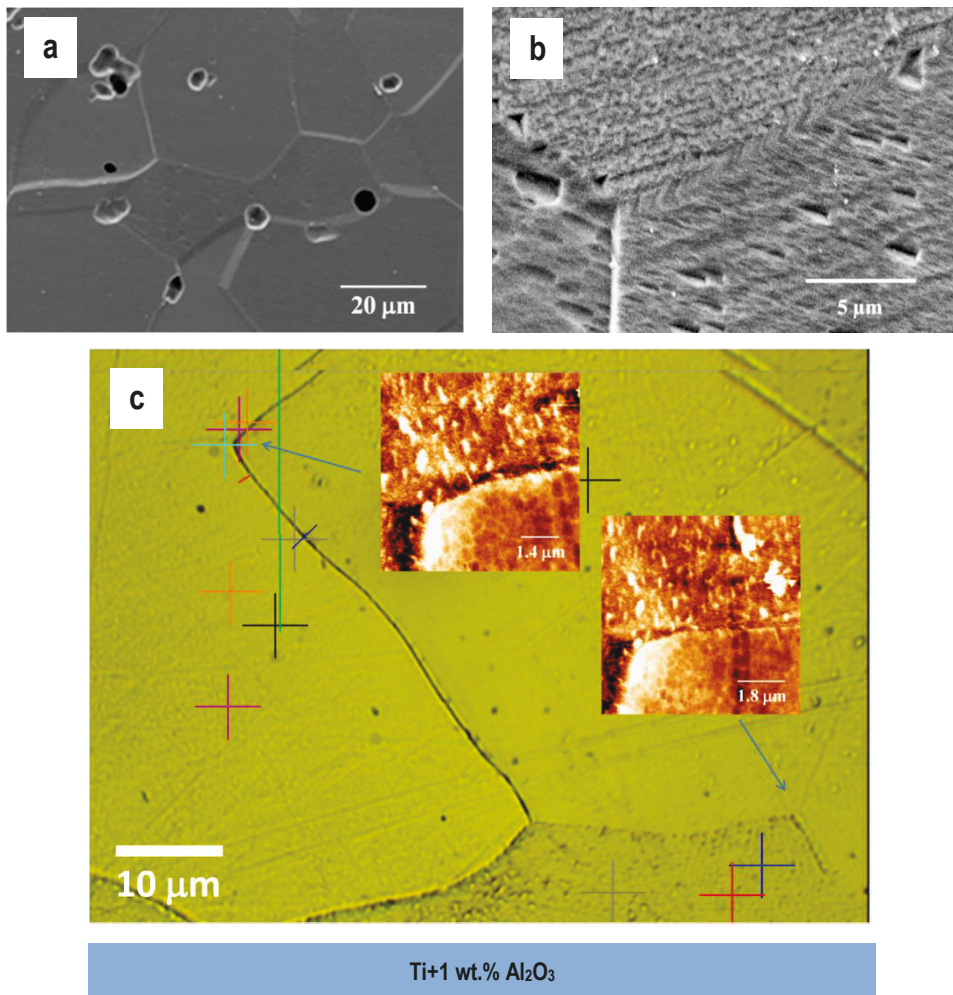


Fig.5.17. (a) Imágenes de HR-SEM del material Ti+Al₂O₃ sinterizado en los que se muestra granos de Ti de fase alfa y (b) detalle de un borde de grano triple. (c) Análisis de los bordes de grano mediante AFM

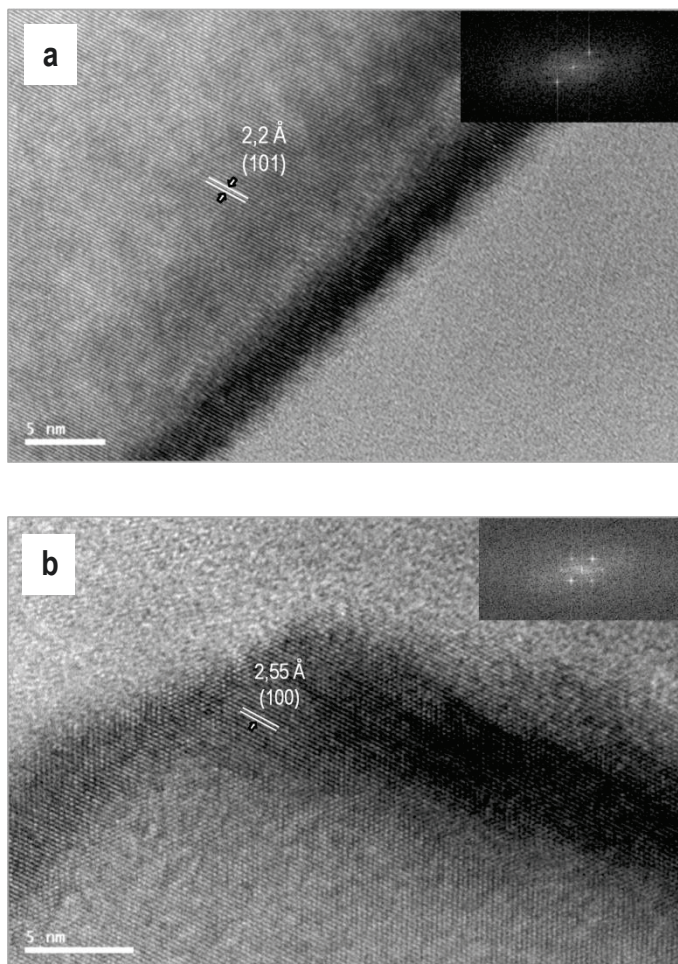


Fig. 5.18. (a) y (b) Imágenes de HR-TEM mostrando los bordes de grano de Ti de fase alfa

Para el caso del material compuesto por Ti+1 wt.% m-ZrO₂ se puede observar en la Fig.5.19 (a) la presencia de partículas en los bordes de grano las cuales fueron identificadas mediante EDS como ZrO₂. La presencia de las partículas de circona monoclinica no ejercen el control deseado en el grano permitiendo que estos crezcan y se sitúen en valores similares al tamaño de grano del material Ti 45 procesado por CPS como se aprecia en la Tabla 5.5.

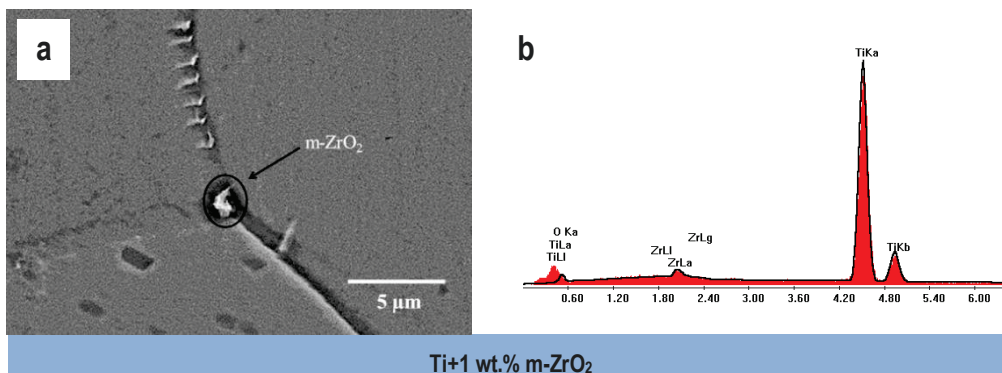


Fig.5.19. Imagen de microscopia electrónica de barrido del material Ti+ m-ZrO₂ sinterizado: (a) detalle de un borde de grano triple donde se encuentran alojadas partículas de m-ZrO₂ y (b) análisis EDX de la partícula encontrada en el borde de grano

Si analizamos ahora la microestructura de Ti+1 wt.% t-ZrO₂ podemos observar en la Fig.5.20 (a) la presencia en los bordes de grano de partículas cerámicas. En la Fig.5.20 (b) se muestra un detalle de estas partículas las cuales se analizaron mediante EDS (Fig.5.20 (c)) confirmando que se trata de partículas de óxido de itrio (Y₂O₃), esto es debido a que la t-ZrO₂ se descompone en Zr y O en la matriz de Ti quedando liberadas las partículas de Y₂O₃ que mantenían estable la estructura tetragonal de la zircona [21,22]. Estas partículas de Y₂O₃ permiten controlar y frenar el crecimiento de los granos mientras que la disolución del Zr y O endurecen el material mediante solución sólida.

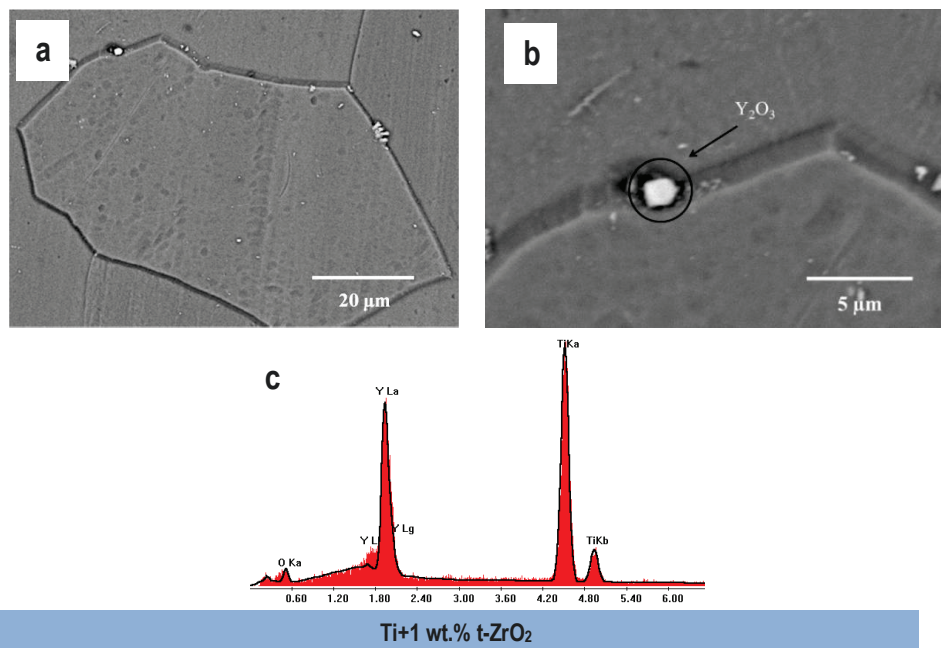


Fig.5.20. Imágenes de microscopia electrónica de barrido del material Ti+ t-ZrO₂ sinterizado: (a) granos de Ti de fase alfa y (b) detalle de un borde de grano donde se encuentran alojadas partículas de Y₂O₃

Para el material de Ti+1 wt.% Y_2O_3 podemos observar en la Fig.5.21 (a) la presencia de pequeña partículas cerámicas no solo en el borde de grano sino en el interior del grano. La Fig.5.21 (b) muestra en detalle las partículas encontradas las cuales han sido analizadas mediante análisis de EDS confirmando que se tratan de partículas de Y_2O_3 . La presencia de las partículas de Y_2O_3 permite establecer que el mecanismo que controla el crecimiento de grano en este material es mediante efecto “pinning” por anclaje de las fronteras de grano [23].

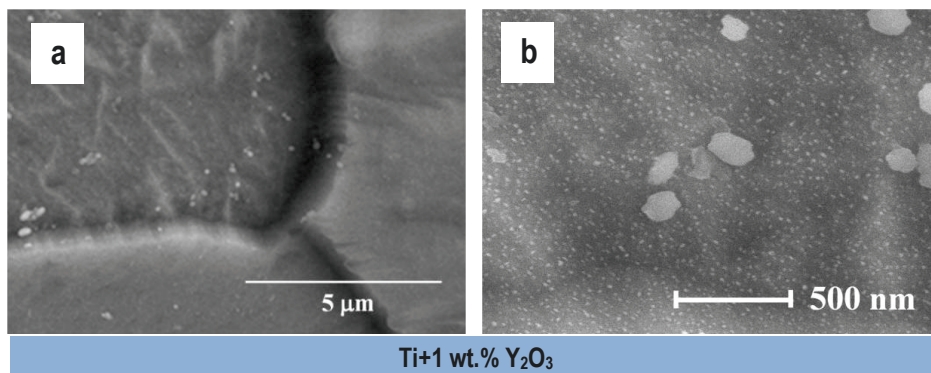


Fig.5.21. Imágenes de microscopia electrónica de barrido del material Ti+ Y_2O_3 sinterizado: (a) partículas de Y_2O_3 en bordes de granos de Ti y (b) detalle de partículas de Y_2O_3

Por otro lado, si atendemos a la dureza de los materiales, va a depender principalmente de tres factores: (1) contenido de O, (2) porosidad y (3) tamaño de grano. En la Tabla 5.7 se representan los valores de densidad de los materiales (picnometría de He), tamaño de grano, contenido en O y por último, dureza Vickers. El material compuesto por Ti+ Al_2O_3 es el que presenta mayor valor de dureza (346 ± 22) comparado con el resto de materiales de Ti con partículas cerámicas procesados por SD-CPS e incluso mayor que el Ti 45 procesado por PM. La razón principal se atribuye a que la disolución de la Al_2O_3 durante el proceso de sinterización en Al y O en la matriz de Ti no solo no ejerce control sobre el tamaño de grano impidiendo que aumente sino que favorece a su vez el endurecimiento del material. Los materiales de Ti+ ZrO_2 presentan contenidos de O similares y valores de densidad similar, por tanto, el factor principal que afecta a la dureza es el tamaño de grano, siendo mayor para el Ti+m- ZrO_2 , de aquí el menor valor de dureza comparado con el Ti+t- ZrO_2 . Si los comparamos con el Ti 45 procesado por PS ambos presentan valores de dureza similar. Por último, el caso del componente de Ti+ Y_2O_3 es el que muestra el menor valor de dureza de todos los materiales. La razón reside en la no disolución de las partículas de Y_2O_3 , las cuales producían un control del tamaño de grano por “pinning” pero no producen el efecto endurecedor deseado.

Por tanto, se puede concluir que el efecto endurecedor más efectivo en los materiales de Ti+1wt.% Al_2O_3 , m- ZrO_2 , t- ZrO_2 e Y_2O_3 es el contenido de oxígeno. Las diferencias en el tamaño e grano y contenido de oxígeno pueden tener consecuencias en otras propiedades mecánicas que no se han estudiado en esta tesis, y que podrían ser objeto de estudios futuros, como la ductilidad, fatiga y tenacidad.

Tabla 5.7. Valores de tamaño de grano, contenido en oxígeno y dureza para los materiales sinterizados de Ti+ 1 wt.% Al₂O₃, m-ZrO₂, t-ZrO₂ e Y₂O₃

Tipo de polvo	Densidad Picnometro	Tamaño de grano [μm]	O [wt.%]	Dureza Vickers [HV30]
Ti45	95,692±0,006	100	0,663±0,055	303±20
Gránulos de Ti 10	96,025±0,002	60	0,433±0,028	217±18
Ti 10+1 wt.% Al ₂ O ₃	98,741±0,004	44	0,950±0,032	346±22
Ti 10+1 wt.% m-ZrO ₂	96,715±0,005	95	0,603±0,014	281±18
Ti 10+1 wt.% t-ZrO ₂ t	96,812±0,004	35	0,580±0,025	291±19
Ti 10+1 wt.% Y ₂ O ₃	98,413±0,003	38	0,776±0,023	212±17

5.5 ESTUDIO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA MÉCANICA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS POR Ti+Al₂O₃, m-ZrO₂ Y t-ZrO₂.

En este apartado se muestran los resultados del estudio de los materiales por espectroscopía mecánica, para entender el comportamiento de los materiales de Ti con partículas cerámicas en su deformación. Los estudios realizados son:

- Evaluación del módulo elástico en función de la temperatura. (300-1080K).
- Influencia del tamaño de grano de los materiales mediante la evaluación de la fricción interna.
- Influencia del contenido en intersticiales en la fricción interna.

Los primeros ensayos se realizaron para **evaluar el módulo elástico** en función de la temperatura para los materiales de Ti+1wt.% Al₂O₃, m-ZrO₂ y t-ZrO₂ (300-800 K), con el fin de correlacionar que los datos de densidad y porosidad de los materiales sinterizados son acordes al módulo elástico obtenido. El módulo elástico para el Ti elemental está en torno a 116 GPa; este valor disminuye si el material sinterizado presenta una baja densidad y por lo tanto, una alta porosidad. Como se dijo anteriormente en el capítulo 4.6, cuanto mayor sea el módulo elástico, más rígido es el material, y por tanto, menor será la deformación elástica que se origina cuando se aplica una determinada tensión [24]. Otro factor que modifica el módulo de elasticidad en los metales es la temperatura, al aumentar la temperatura el módulo de elasticidad disminuye [25].

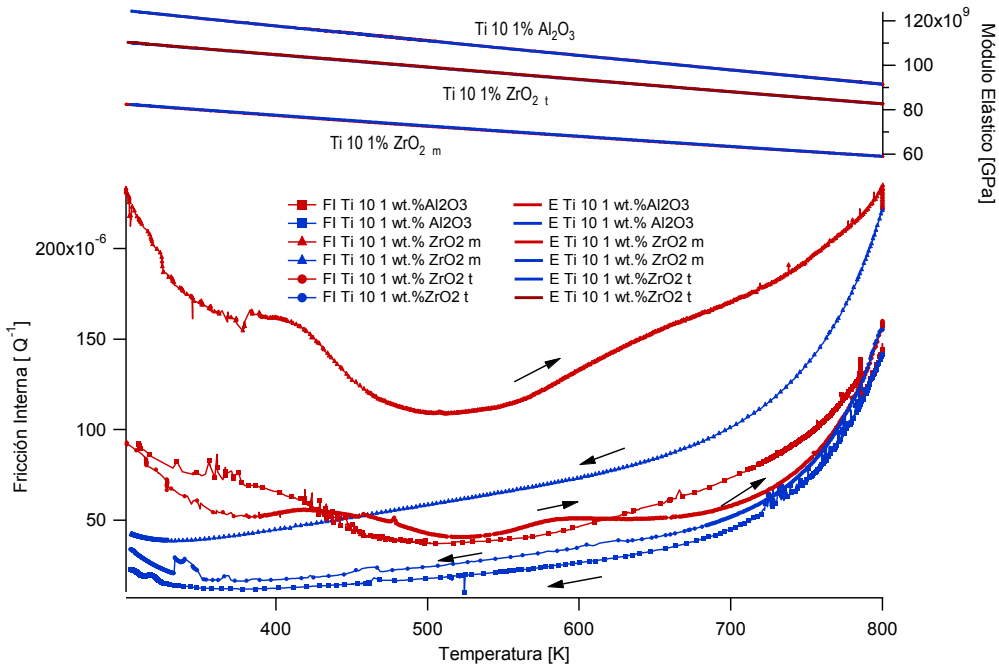


Fig.5.22. Evolución de la fricción interna y el módulo elástico en función de la temperatura para los materiales de Ti+Al₂O₃, Ti+m-ZrO₂ y Ti+t-ZrO₂ en el rango de temperaturas (300-800 K), a 1 Hz de frecuencia y una amplitud de 5×10^{-5}

En la Fig.5.22 se representa la evolución de la fricción interna (FI) y el módulo elástico frente a la temperatura para el Ti+1wt.% Al₂O₃, Ti+1wt.% m-ZrO₂ y Ti+1wt.% t-ZrO₂ en el intervalo de temperaturas 300-800 K.

En cuanto al módulo elástico se aprecia cómo el material formado por Ti+Al₂O₃ presenta mayor módulo (125-93 GPa) en todo el rango de temperaturas (300-800 K) si se compara con los materiales Ti+1wt.% t-ZrO₂ (109-84 GPa) y Ti+1wt.% m-ZrO₂ (80-59 GPa) lo que está de acuerdo con los datos de densidad y porosidad obtenidos en los materiales sinterizados (Fig.5.11 y Tabla 5.3). Cabe destacar que los valores del módulo de elasticidad a temperatura ambiente para el material Ti+1wt.% m-ZrO₂ (80 GPa) son interesantes para aplicaciones biomédicas, ya que con solo la adición de 1 wt.% m-ZrO₂ se obtiene un valor del módulo elástico similar a otros trabajos reportados en la bibliografía dedicados a fabricar biomateriales de Ti/ZrO₂, incluso se mantienen en el mismo orden que las aleaciones de Ti destinadas a aplicaciones biomédicas como la Ti-13Nb-13Zr (aleación totalmente biocompatible [26]) y la Ti-29Nb-13Ta-7Zr [27].

Si atendemos a la fricción interna, la aparición de un pico de relajación en el espectro, ya sea por una transformación de fase o reordenamiento de algún defecto o dislocación siempre viene acompañada por el descenso brusco del módulo elástico [28,29]. En este caso, la FI para los materiales presenta valores muy bajos del orden de 10^{-6} y no se observa la presencia de ningún

cambio brusco en el módulo elástico indicando que no se produce ninguna alteración microscópica en el material en ese intervalo de temperaturas. Por otro lado, se observa al igual que para el Ti 45 procesado por PM y Ti 10 procesado por SD-CPS una tendencia evolutiva creciente en la FI de los tres materiales a partir de los 700 K al igual que en el caso de los materiales de Ti 45 y Ti 10, indicando la posible aparición de algún pico de fricción interna a mayores temperaturas.

En la Fig.5.24 y Fig.5.24 se representan (primer ciclo de calentamiento y enfriamiento) la evolución de la FI y el módulo elástico frente a la temperatura para el intervalo de temperaturas entre 600-1080 K para el Ti+1wt.% Al_2O_3 , Ti+1wt.% m-ZrO₂ y Ti+1wt.% t-ZrO₂ y a modo de comparación se han introducido las curvas para el Ti 45 y Ti 10. Se puede apreciar que todos los materiales presentan un pico de relajación, el cual viene acompañado por un descenso brusco del módulo elástico. Los máximos de los picos se encuentran centrados en 864 K para el Ti+1wt.% m-ZrO₂, en 961 K para el Ti+1wt.% Al_2O_3 y en 1076 K para el Ti+1wt.% t-ZrO₂. Para temperaturas mayores de 1080 K la evolución de la FI es creciente debido a que nos acercamos a la transformación de fase del Ti. Como se confirmó para los materiales de Ti 45 y Ti 10, la aparición de los picos de relajación está relacionado con el movimiento de las fronteras de grano y por la porosidad del material debido a que se encuentran entorno a $T \approx (0,35-0,65) \cdot T_{\text{fusión}}$ [30].

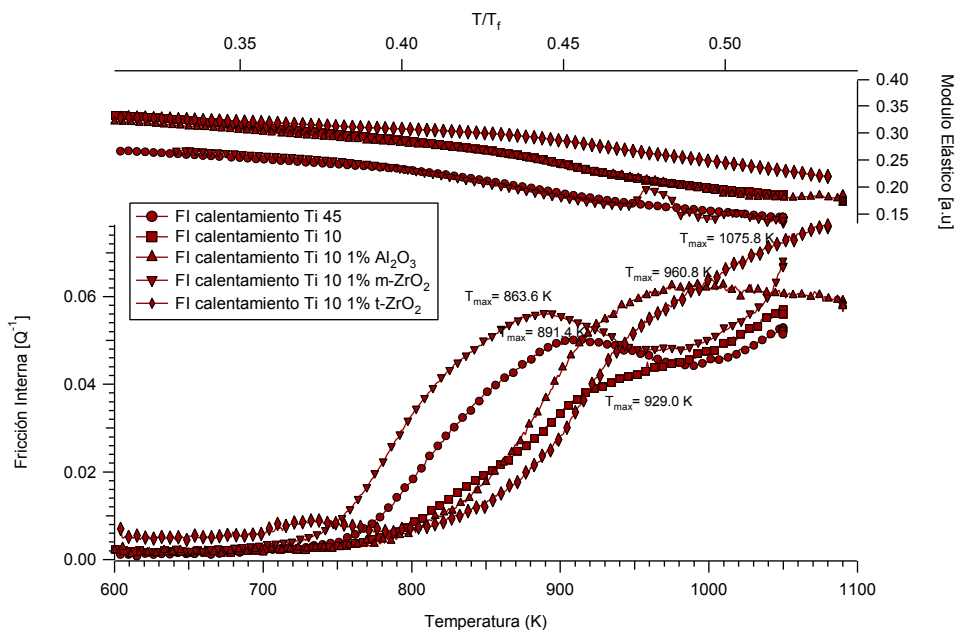


Fig. 5.23. Evolución de la fricción interna y el módulo elástico con la temperatura registrados en el ensayo de espectroscopia mecánica (EM) durante el calentamiento para los materiales de Ti 45, Ti 10 y Ti con 1wt.% de los diferentes óxidos cerámicos a 1 Hz de frecuencia y una amplitud de 5×10^{-5}

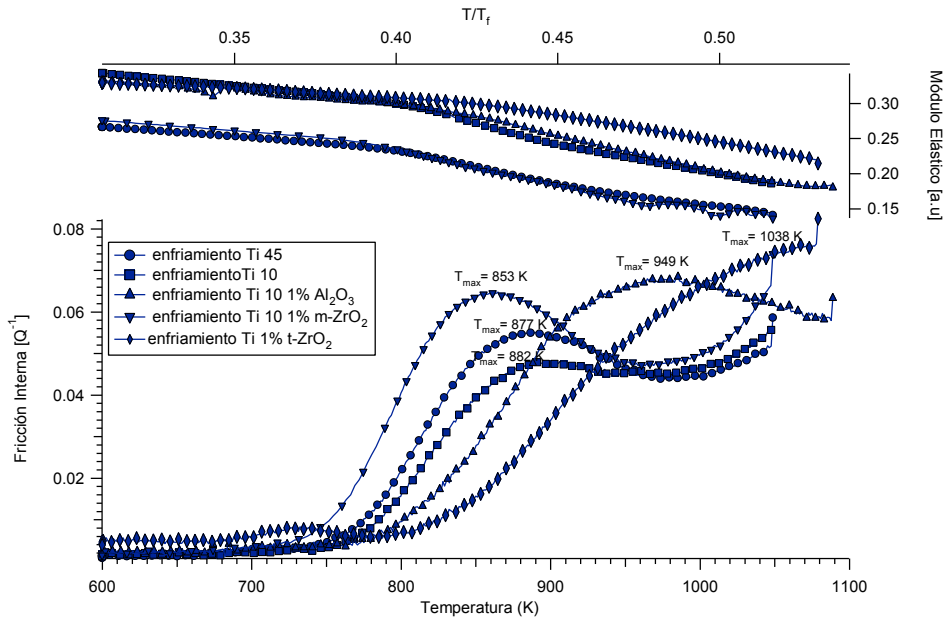


Fig.5.24. Evolución de la fricción interna y el módulo elástico con la temperatura registrados en el ensayo de espectroscopia mecánica (EM) durante el enfriamiento para los materiales de Ti 45, Ti 10 y Ti con 1wt.% de los diferentes óxidos cerámicos a 1 Hz de frecuencia y una amplitud de 5×10^{-5}

Para confirmar que los picos de relajación encontrados para los tres materiales están térmicamente activados y que corresponden con un pico debido al movimiento de las fronteras de grano se calcularon también los datos de la energía de activación (H_{act}) y los tiempos de relajación límite (τ_0) tanto para el calentamiento como para el enfriamiento mediante la ecuación 3.19 (tipo Arrhenius). Los valores se recogen en la Tabla 5.8, los cuales están dentro del rango que confirman la aparición de picos debido al movimiento de las fronteras de grano [25]. De los datos termodinámicos encontrados también se extrae que es necesario aplicar mayor energía al Ti+1wt.% Al_2O_3 y al Ti+1wt.% t-ZrO₂ para que se produzca la deformación en el material mediante el movimiento de las fronteras de grano, lo que concuerda con el menor tamaño de grano con respecto al Ti 45 y Ti 10 (menor tamaño de grano más dificultad para que se produzca el movimiento de dislocaciones o defectos).

Tabla 5.8. Energía de activación (H_{act}) y tiempo de relajación límite para los picos de relajación encontrados para el Ti+1wt.% Al_2O_3 y Ti+1wt.% t-ZrO₂

Muestra	Ti+1wt.% Al_2O_3	Ti+1wt.% t-ZrO ₂
Calentamiento	$H_{act}=3,46$ eV, $\tau_0= 5,1 \times 10^{-15}$ s	$H_{act}=3,13$ eV, $\tau_0= 1,2 \times 10^{-17}$ s
Enfriamiento	$H_{act}=2,58$ eV, $\tau_0= 3,2 \times 10^{-15}$ s	$H_{act}=2,77$ eV, $\tau_0= 1,5 \times 10^{-15}$ s

Al igual que para el Ti 10 se procedió a estudiar el efecto del tamaño de grano y el contenido en intersticiales (oxígeno) en la FI para confirmar si el comportamiento de los materiales de Ti con partículas depende de los mismos factores que el componente Ti 10; se seleccionó el Ti+1wt.% Al_2O_3 para realizar este estudio.

En primer lugar, se estudió la **influencia del tamaño de grano (TG)** en la respuesta mecánica del material. Para ello se sometió al material Ti+1wt.% Al_2O_3 a varios ciclos de calentamiento-enfriamiento para lograr incrementar el TG y posteriormente se midió la FI y el módulo elástico en función de la temperatura a una frecuencia y amplitud fija. Para confirmar el mayor TG, se estudió mediante análisis de imagen la muestra de Ti+1wt.% Al_2O_3 sometida a 48 ciclos de calentamiento-enfriamiento confirmando el mayor crecimiento en el TG (Tabla 5.9 y Fig.5.26). El TG se vio incrementado en un 25% con respecto al material sin someter a tratamiento térmico.

Tabla 5.9. Medidas de contenido en O y dureza para el Ti 10 sometido varios ciclos de calentamiento-enfriamiento

Material	O [%]	Dureza (HV10)	Tamaño de grano [μm]
Ti+1wt.% Al_2O_3 (ciclo 1)	0,950 \pm 0,032	346 \pm 22	44
Ti+1wt.% Al_2O_3 (ciclo 48)	1,020 \pm 0,028	334 \pm 16	55

La Fig.5.25 muestra que a mayor TG las curvas se desplazan a mayores temperaturas y proporcionan menor valor de FI hasta alcanzar temperaturas de 1000 K (727 °C); por encima de esta la FI aumenta debido a que estamos cerca de la transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$. Este hecho coincide con los trabajos reportados en la literatura para el Ti elemental, donde muestran que para un mismo material con similares contenidos en elementos intersticiales (oxígeno y nitrógeno) la FI muestra una dependencia con el TG (a mayor TG menor es la magnitud de FI). Otro hecho que se puede observar en estos trabajos es que a mayor TG la curva de FI se ve desplazada a mayores temperaturas [31,32]. Estos hechos coinciden para el material Ti+ Al_2O_3 en los que el mayor TG provoca el desplazamiento de los picos de relajación a mayores temperaturas y se obtienen valores de FI más pequeños, hasta llegar a 1000 K en el que ocurre similar comportamiento descrito para el Ti 10 (Fig. 4.19, capítulo 4.6). Así pues, para temperaturas mayores de 1000 K la altura del pico (FI) está relacionada con el mayor contenido en elementos intersticiales (oxígeno).

En segundo lugar, para evaluar el **efecto del contenido en intersticiales** en el Ti+1wt.% Al_2O_3 se midió el contenido en oxígeno del mismo material dando como resultado un incremento, el cual está relacionado con la mayor FI a temperaturas superiores de 1000K (El aumento en el contenido de oxígeno viene del propio tratamiento térmico al igual que en el caso del Ti 10). Por lo tanto, una mayor fricción interna (FI) tiene lugar cuanto mayor sea el contenido en oxígeno. Este hecho se encuentra también reportado en la literatura para el Ti y sus aleaciones [25,30], en los que demuestran que el mayor contenido en O produce un aumento en la FI y a su vez el pico de relajación se ve también desplazado a mayores temperaturas. Así mismo, se midió la dureza del material dando como resultado unos valores similares.

En resumen, los picos de relajación encontrados para el $\text{Ti}+\text{Al}_2\text{O}_3$ se atribuyen al movimiento de las fronteras de grano. El mayor TG del material desplaza los picos de relajación a mayores temperaturas y el mayor contenido en O produce mayores valores de FI y también desplaza los picos a mayores temperaturas.

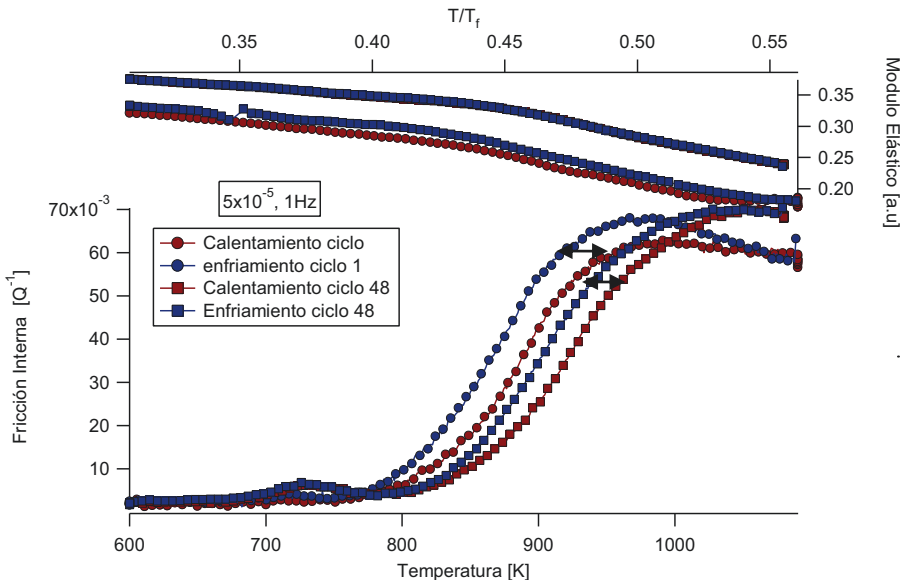


Fig. 5.25. Evolución de la fricción interna y el módulo elástico con la temperatura registrados en el ensayo de espectroscopía mecánica (EM) para el material Ti 10, a 1 Hz de frecuencia y una amplitud de 5×10^{-5}

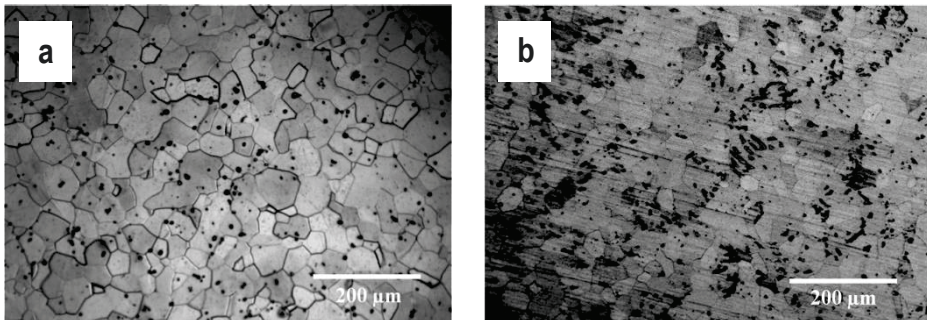


Fig. 5.26. Imágenes de microscopía óptica para $\text{Ti}+1\text{wt.}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ (a) inicial (ciclo 1) y (b) sometida a 37 ciclos

5.6 CONSOLIDACIÓN DE LOS POLVOS MEDIANTE SPARK PLASMA SINTERING

La técnica SPS ha sido elegida como una vía alternativa a la ruta PM convencional (SD-CPS) principalmente por dos razones relacionadas con la rapidez y el uso de menores temperaturas de proceso: (1) puede reducir el engrosamiento de la microestructura al tener los átomos menos tiempo para la difusión y (2) intentar retener las partículas cerámicas sin disolver en la matriz de Ti con el fin de frenar el crecimiento de grano y controlar mejor su microestructura.

Las muestras sinterizadas mediante SPS han sido Ti 45, Ti 10, Ti+1 wt.% Al_2O_3 , Ti+1 wt.% t- ZrO_2 y Ti+1 wt.% Y_2O_3 , y las condiciones de procesamiento: temperatura de sinterización a 900 °C, presión de 30 MPa con una meseta de 3 minutos y una velocidad de calentamiento de 50°C/min. En la Tabla 5.10 se muestran los valores de densidad (picnómetro y Arquímedes), porosidad total, cerrada y abierta, contenido de O y dureza de todos los materiales obtenidos.

Tabla 5.10. Características de los materiales sinterizados por SPS

Tipo de polvo	Densidad (% TD)		Porosidad (%)			O [wt.%]	Dureza Vickers [HV30]
	Picnómetro	Arquímedes	Total	Abierta	Cerrada		
Ti45	97,589±0,012	95,11±0,03	4,89	2,48	2,41	0,119±0,025	135±27
Ti 10	97,066±0,015	94,09±0,05	5,91	2,98	2,93	0,338±0,018	218±6
Ti 10+1 wt.% Al_2O_3	96,833±0,014	95,97±0,04	4,03	0,86	3,17	0,689±0,012	311±18
Ti 10+1 wt.% t-ZrO_2	96,758±0,006	93,74±0,03	6,26	3,02	3,24	0,526±0,028	201±8
Ti 10+1 wt.% Y_2O_3	96,758±0,015	92,20±0,06	7,8	4,56	3,24	0,655±0,032	238±17

En la Fig.5.27 (a) se representa la densidad relativa sinterizada mediante picnometría de He para todos los materiales procesados por SD-CPS y SD-SPS. Como se extrae de las gráficas para el Ti 45 y Ti 10 el procesamiento por SPS mejora la densidad final de los compactos con respecto al método de procesamiento por SD-CPS, debido al mayor aporte energético producido por la combinación de temperatura y presión lo que favorece la autodifusión del Ti. Por el contrario, los componentes de Ti con partículas cerámicas cuando son procesadas por SD-CPS presentan mayores valores de densidad que por SPS indicando que en estos casos podría ser necesario modificar las condiciones para optimizar los resultados.

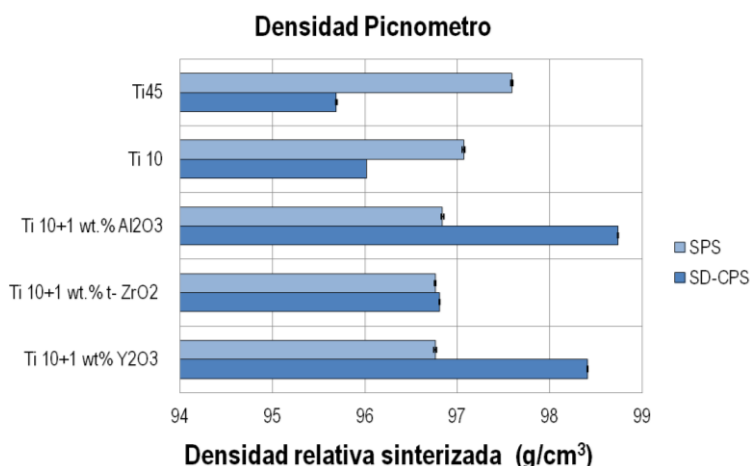


Fig.5.27. Densidad relativa sinterizada para los materiales de Ti45, Ti10, Ti+ Al_2O_3 , Ti+t- ZrO_2 y Ti+ Y_2O_3 procesados por SD-CPS y SPS

En la Fig.5.28 (a) y (b) se muestra la comparación del contenido de O y la dureza Vickers para los materiales procesados por SD-CPS y SPS. El contenido de O total para los materiales procesados por SPS es inferior al de los materiales procesados por SD-CPS como se esperaba. Por otro lado, todos los materiales obtenidos por SPS excepto el Ti+Y₂O₃ muestran menor valor de dureza lo que está de acuerdo con los valores de oxígeno que presentan.

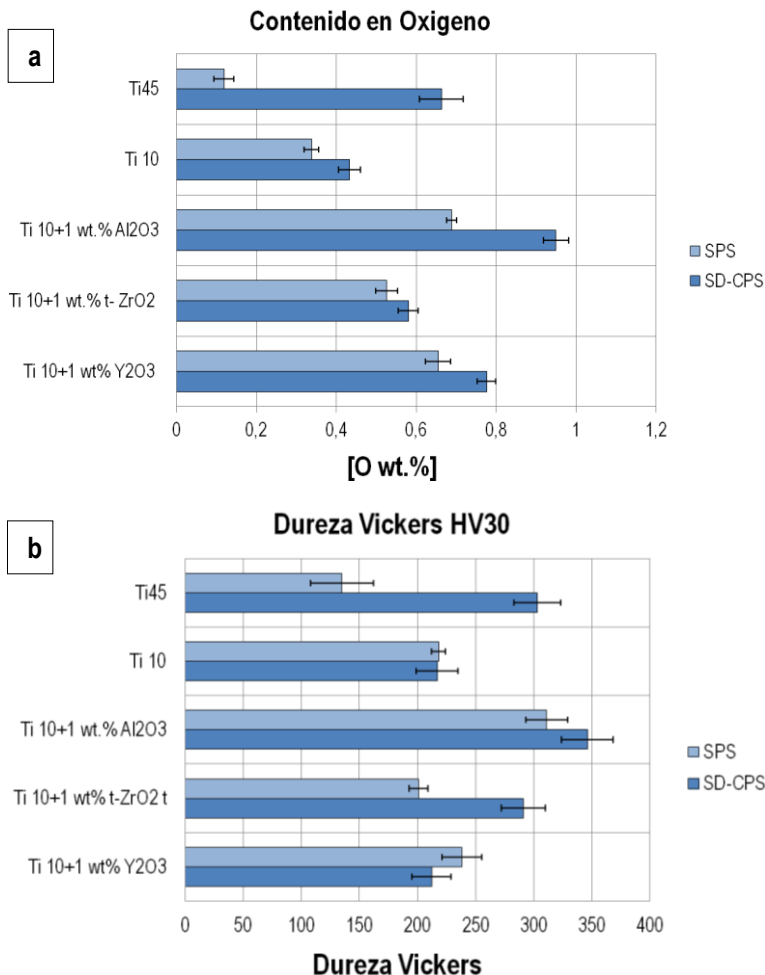


Fig.5.28. Comparación de contenido de O y dureza vickers para los materiales de Ti, Ti+Al₂O₃, Ti+t-ZrO₂ y Ti+Y₂O₃ procesados por SD-CPS Y SPS

Uno de los objetivos de procesar los materiales por SPS es retener las partículas cerámicas en los bordes de grano del material, evitando su disolución. Para comprobar si ha tenido éxito dicho proceso se han estudiado las microestructuras de los materiales mediante microscopía óptica (M.O) y microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Fig. 5.29 se representan imágenes de microscopía óptica de los materiales de Ti y Ti con partículas cerámicas procesados mediante SPS. La Fig. 5.29 (a) y (b) muestra la microestructura de Ti 45 y de los gránulos de Ti 10 respectivamente. La primera muestra una microestructura compuesta principalmente por granos de

alfa acicular, mientras que la segunda muestra una microestructura de carácter más bimodal formada por granos equiaxiales y alfa acicular. Esta microestructura es el resultado del enfriamiento a partir de 900 °C donde el Ti elemental está completamente compuesto por fase beta (B.C.C), el cual es menos denso que la fase alfa (H.C.P), y que junto a la aplicación de un esfuerzo externo como es la presión genera un desajuste de la estructura del Ti obteniendo esta microestructura [33,34,35,36]. Las Fig. 5.29 (c), (d) y (e) muestran las microestructuras de los componentes de Ti más partículas (Ti+Al₂O₃, t-ZrO₂ e Y₂O₃). A diferencia de las microestructuras de Ti elemental, las microestructuras son más finas y contienen en distintas proporciones granos equiaxiales y aciculares de fase alfa. Cabe destacar que la microestructura compuesta por Ti+Al₂O₃ presenta mayor cantidad de pequeños granos alfa y se da en menor medida la aparición de las agujas de fase alfa.

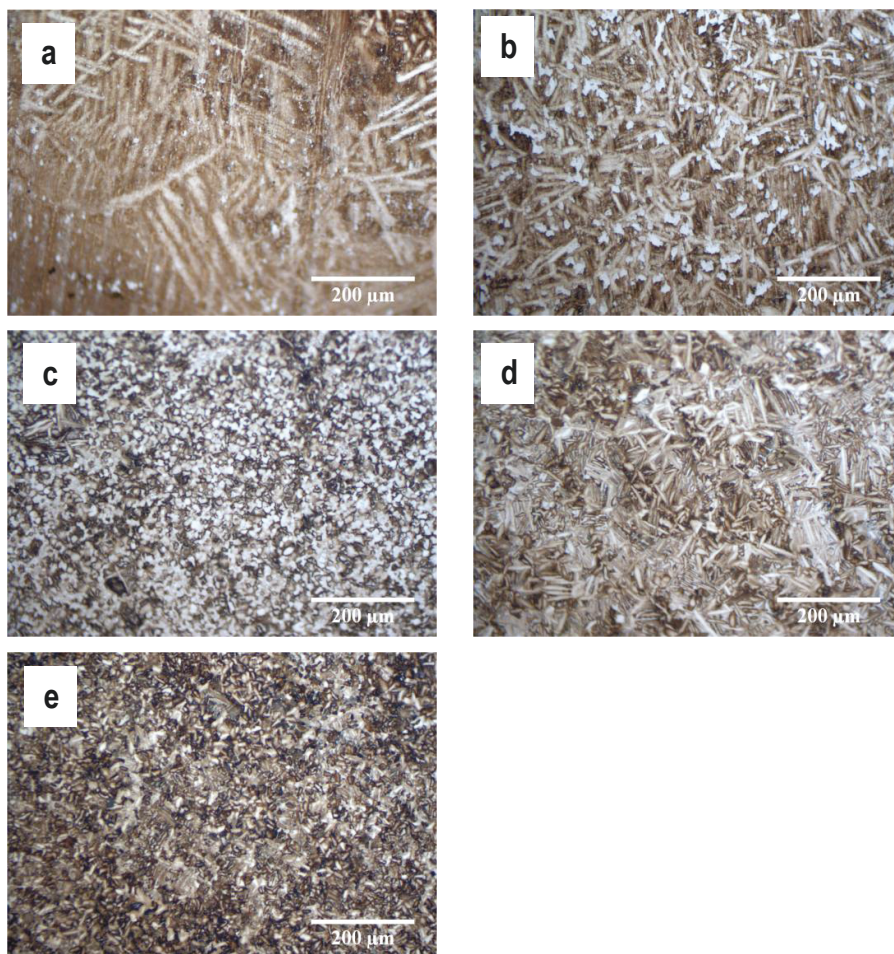


Fig. 5.29. Imágenes de microscopía óptica de los materiales procesados mediante SPS: (a) Ti 45, (b) gránulos de Ti 10, (c) Ti+1 wt.% Al₂O₃, (d) Ti+1 wt.% t-ZrO₂ y (e) Ti+1 wt.% Y₂O₃

A continuación se procedió a estudiar las microestructuras de los materiales de Ti por SPS mediante SEM para obtener información adicional a la aportada por M.O. En la Fig.5.30 se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido, a distintos aumentos, tanto para el Ti 45 y los gránulos de Ti 10, donde se confirma la microestructura observada por M.O de los materiales, ambas constituidas por alfa acicular y granos de pequeño tamaño de fase alfa.

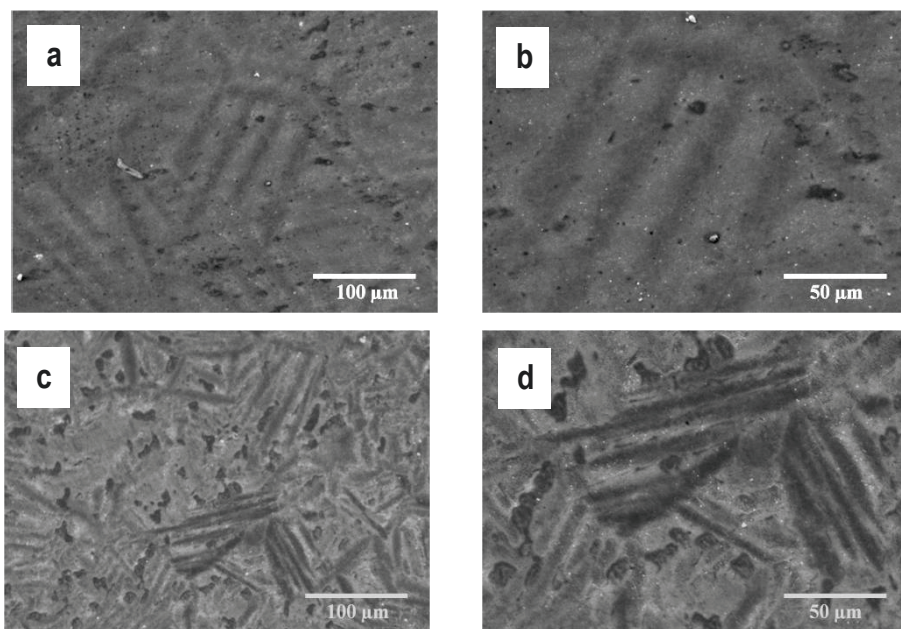


Fig.5.30. Micrografías de SEM a distintos aumentos para los materiales: (a) y (b) Ti 45 y (c) y (d) gránulos de Ti 10

En las Fig.5.31 y Fig.5.32 se muestra la microestructura de los materiales formados por $\text{Ti}+\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ti}+\text{t-ZrO}_2$ y $\text{Ti}+\text{Y}_2\text{O}_3$. En la Fig.5.31 (a) y (b) podemos observar la microestructura del material $\text{Ti}+\text{Al}_2\text{O}_3$ que nos vuelve a confirmar la microestructura observada por M.O (Fig. 5.29 (c)). Al igual que ocurría con el procesamiento de este material mediante SD-CPS no observamos partículas de Al_2O_3 en toda la microestructura. Aunque la temperatura empleada para la sinterización del material está por debajo de 1100°C , en la cual los diagramas de Ellingham (Fig.5.10) predecían la estabilidad de las partículas de Al_2O_3 , el hecho de utilizar una combinación de temperatura y presión en el proceso de SPS produce condiciones energéticas elevadas que provocan la disolución de las partículas cerámicas en forma de Al y O en la matriz de Ti. Las Fig.5.31 (c) y (d) vuelven a confirmar la formación de granos alargados equiaxiales de fase alfa y agujas de la misma fase para el material formado por $\text{Ti}+\text{t-ZrO}_2$. Al igual que los materiales de $\text{Ti}+\text{t-ZrO}_2$ procesados por SD-CPS en los que se podía encontrar en los bordes de grano partículas de Y_2O_3 (Fig.5.20), las cuales estabilizaban la fase tetragonal de la circonita a temperatura ambiente, para el mismo material procesado por SPS se vuelven a encontrar partículas de Y_2O_3 dispersas en toda la matriz de Ti, debido a la desestabilización de las partículas de t-ZrO_2 que inducen la transformación

a m-ZrO₂ liberando las partículas de Y₂O₃ en el material de Ti [35]. Este hecho se ve reflejado en la Fig.5.31 (e) y confirmado mediante análisis de EDS como se observa en la Fig.5.31 (f).

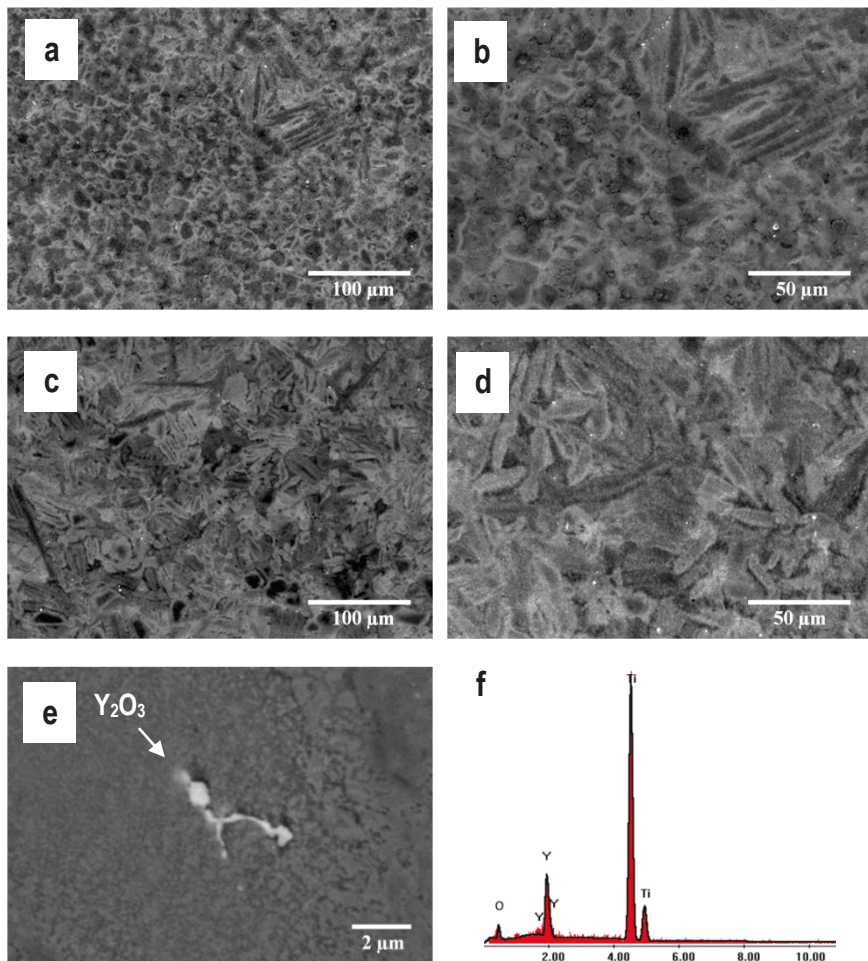


Fig.5.31. Micrografías de SEM a distintos aumentos para los materiales: (a) y (b) Ti+1 wt.%Al₂O₃, (c), (d) y (e) Ti+1 wt.%t-ZrO₂ y (f) análisis de EDX de la imagen (e)

Por último, si estudiamos la microestructura del componente de Ti+Y₂O₃ representada en la Fig.5.32 (a) y (b) se observa una correlación microestructural con las imágenes de M.O (Fig. 5.29 (e)). Al igual que en todos los casos se forman granos alargados y agujas de fase alfa. Además se puede observar la presencia de partículas de Y₂O₃ dispersas homogéneamente en la matriz de Ti como queda de manifiesto en la Fig.5.32 (c) y confirmado mediante análisis de EDS en la Fig.5.32 (d). Este hecho concuerda perfectamente con los diagramas de Ellingham (Fig.5.10) que predecían la estabilidad de las partículas de Y₂O₃ para todo el rango de temperaturas estudiado (200-1400°C), lo que se confirmó con los materiales de Ti+1 wt.% Y₂O₃ procesado por SD-CPS.

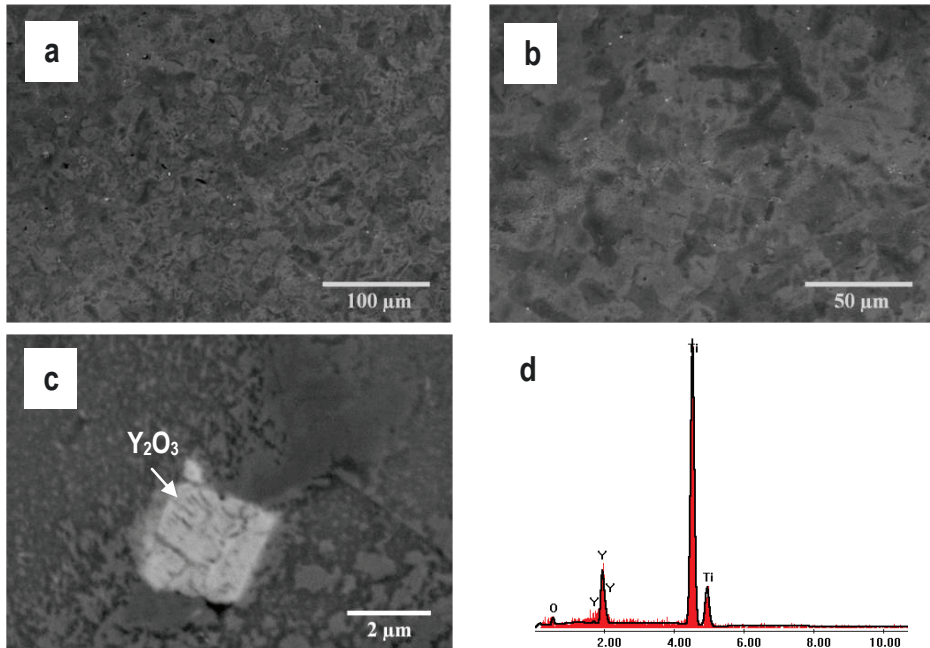


Fig.5.32. Micrografías de SEM a distintos aumentos para los materiales: (a), (b) y (c) Ti+1 wt.%Y₂O₃, y (d) análisis de EDX de la imagen (c)

5.7 CONCLUSIONES PARCIALES

1. Mediante técnicas coloidales se han dispersado homogéneamente partículas cerámicas en polvos de Ti de pequeño tamaño de partícula, y mediante el proceso de “spray-dry” se han obtenido gránulos con buena compresibilidad procesables por PM convencional.
2. Se ha comprobado que el agua es un medio viable para el procesamiento de polvos de Ti y Ti con partículas cerámicas, siendo posible mantener el total de oxígeno en aproximadamente 0,3-0,4 wt.%, contenidos similares a los polvos de los grados comerciales CP Ti (sustrayendo el oxígeno que aportan las partículas cerámicas).
3. Se han logrado obtener piezas sinterizadas homogéneas con densidades superiores al 98% de la teórica
4. La introducción de partículas cerámicas ha permitido controlar el tamaño de grano del material sinterizado y se han identificado los diferentes mecanismos de control que ejerce cada tipo de partícula: las partículas de alúmina por disolución (solute drag) y las de circonita tetragonal e itria mediante pinning.
5. Las técnicas coloidales permiten obtener un mayor control de la microestructura y abren una nueva vía al procesado de metales con fases dispersas.

6. Los estudios de espectroscopía mecánica han permitido comprender mejor los cambios microestructurales y composicionales en los materiales de Ti con partículas cerámicas. Se han encontrado picos de relajación en torno a 750-1080 K para el Ti+m-ZrO₂ Ti+Al₂O₃ y Ti+t-ZrO₂, que corresponden con el movimiento de las fronteras de grano, el cual depende del tamaño de grano y del contenido en oxígeno. Así mismo, se ha establecido una relación directa para el tamaño de grano: a mayor tamaño de grano el pico de relajación se desplaza a mayores temperaturas y el mayor contenido en O conduce a mayor FI al igual que ocurría con el Ti 45 procesado por PS y Ti 10 procesado por SD-CPS.

5.8 REFERENCIAS

- 1 S.Cottrino, Y.Jorand, J.Adrien and C.Olagnon. "Spray-drying of highly concentrated nano alumina dispersions". Powder technology. Vol.237, p.586-593, 2013.
- 2 D.Rodriguez, I.G.Cano, J.Fernandez, J.C.Fariñas and R.Moreno. "Rheological behavior of submicron mullite-carbon nanofiber suspensions for atmospheric plasma spraying coatings". Journal of the european ceramic society. Vol 34, p. 475-483, 2014.
- 3 R.Greenwood, P.F.Luckham and T.Gregory. "Minimising the viscosity of concentrated dispersions by using bimodal particle size distributions". Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects. Vol. 144, p. 139-147, 1998.
- 4 S.M.Olhero and J.M.F.Ferreira. "Influence of particle size distribution on rheology and particle packing of silica-based suspensions". Powder technology. Vol. 139, p. 69-75, 2004.
- 5 P.Mélinona, S.Begin-Colin, J.L.Duvail, F.Gauffred, N.H.Boime, G.Ledoux, J.Plain, P.Reiss, F.Silly and B.Warot-Fonrose. "Engineered inorganic core/shell nanoparticles". Physics Reports. In press, Available online 14 June 2014.
- 6 Y.Wang, M.Song, S.Ni and Y.Xue. "In situ formed core-shell structured particle reinforced aluminum matrix composites". Materials and design. Vol. 56, p. 405-408, 2014.
- 7 M.R.Chen, Y.Jiang, Y.H.He, L.W.Lin, B.Y.Huang and C.T.Liu. "Pore evolution regulation in synthesis of open pore structured Ti-Al intermetallic compounds by solid diffusion". Journal of alloys and compounds. Vol. 521, p. 12-15, 2012.
- 8 I.M.Robertson and G.B.Schaffer. "Some effects of particle size on the sintering of titanium and a master sintering curve model". Metallurgical materials science. Vol. 40, p. 1968-1979, 2009.
- 9 G.Lütjering and J. C.Williams. "Titanium". Springer, p. 23-26, 2003.
- 10 D.Barnerjee and J.C.Williams. "Perspectives on titanium science and technology". Acta materialia. Vol. 61, p. 844-879, 2013.
- 11 W.Martiessen and L.Börnstein. New Series IV/19-A4, (Springer-Berlag, Berlin Heidelberg-New York, 1998, p. 283).
- 12 D.R.N.Correa, F.B.Vicente, T.A.G.Donato, V.E.Arana-Chavez, M.A.R.Buzalaf and C.R.Grandini. "The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties, and biocompatibility of Ti-Zr system alloys for dental applications". Materials science and engineering C. Vol. 34, p. 354-359, 2014.
- 13 A. R.West. "Solid state chemistry and its applications". John Wiley & Sons, 1987.paginas

- 14 T.L.Jones, K.Kondoh, T.Mimoto, N.Nakanishi, and J.Umeda. "The development of a Ti-6Al-4V alloy via oxygen solid solution strengthening for aerospace & defense applications". Key engineering materials. Vol. 551, p. 118-126, 2013.
- 15 C.Zener, quoted by C. S. Smith. Trans. AIME. Vol. 175, p. 15, 1984.
- 16 D.Xu, W.J.Lu, Z.F.Yang, J.N.Qin and D.Zhang. "In situ technique for synthesizing multiple ceramic particulates reinforced titanium matrix composites (TiB + TiC + Y₂O₃)/Ti". Journal of alloys and compounds. Vol. 400, p. 216–221, 2005.
- 17 Z.X.Du, S.L.Xiao, P.X.Wang, L.J.Xu, Y.Y.Chen and H.K.S.Rahoma. "Effects of trace TiB and TiC on microstructure and tensile properties of β titanium alloy". Materials science and engineering: A. Vol. 596, p. 71-79, 2014.
- 18 S.Ranganath. "Review on particulate-reinforced titanium matrix composites. Journal of materials science. Vol. 32, p. 1-16, 1997.
- 19 G.Gottstein and L.S.Shvindlerman. "Grain boundary motion (chapter 3), in grain boundary migration in metals". Thermodynamics, Kinetics, applications. 2nd edition, CRC press. Taylor & Francis group: Boca Ratón. p. 135-327, 2010.
- 20 J.W.Cahn. "The impurity-drag effect in grain boundary motion". Acta metallurgica. Vol. 10, (9), p.789-798,1962.
- 21 L.D.Teng, W.C. Li and F.M. Wang." Effect of Ti content on the martensitic transformation in zirconia for Ti-ZrO₂ composites". Journal alloys and compounds. Vol. 319, p. 228-232, 2001.
- 22 L.D.Teng, F.M. Wang and W.C.Li." Thermodynamics and microstructure of Ti-ZrO₂ metal-ceramic functionally graded materials". Materials science and engineering A. Vol. 293, p. 130-136, 2000.
- 23 M.Zhao and W.Pan." Effect of lattice defects on thermal conductivity of Ti-doped, Y₂O₃-stabilized ZrO₂". Acta materialia. Vol.61, p. 5496-5503, 2013.
- 24 K.E.Wiedemann, R. N.Shenoy and J.Unnam. "Microhardness and lattice parameter calibrations of the oxygen solid solutions of unalloyed α -titanium and Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo". Metallurgical and materials transactions A. Vol. 18, p. 1503-1507, 1987.
- 25 J.N.Pratt, W.J.Bratina and B.Chalmers. "Internal friction in titanium and titanium-oxygen alloys". Acta metallurgica. Vol 2, p. 203-208, 1954.
- 26 A.K.Mishra. "Ti-13Nb-13-Zr: A new low modulus, high strength, corrosion resistant near-beta alloy for orthopaedic implants". In beta titanium in the 1990's Warrendale, the minerals, metals & materials society. P, 61-72, 1993.
- 27 D.R.N.Correa, F.B.Vicente, T.A.G.Donato, V.E.Arana-Chavez, M.A.R.Buzalaf, C.R.Grandini. "The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties, and biocompatibility of Ti-Zr system alloys for dental applications". Materials Science and Engineering C. Vol.34, p. 354–359, 2014.

- 28 A.S.Nowick and B.S.Berry. Anelastic relaxation in crystalline solids, Academic press, New York, USA, 1972.
- 29 D.Mari. "Understanding the mechanical properties of hardmetals through mechanical spectroscopy. Materials science and engineering A. Vol. 521-522 p. 322-328, 2009.
- 30 L.H.Almeida, C.R.Grandini, R.Caram. "Anelastic spectroscopy in a Ti alloy used as biomaterial". Materials science and engineering A. Vol. 521-522, p. 59-62, 2009.
- 31 M.S.Blanter, I.S.Golovin, H.Neuhauser and H.R.Sinning. Internal friction in metallic materials: a handbook. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. p 78-82.
- 32 A.K.Maier, ITkalcec, D.Mari and R.Schaller. "Grain boundary formation stages in a deformed yellow gold single crystal studied by mechanical spectroscopy. Materials science and engineering A. Vol. 560, p. 466-472, 2013.
- 33 B.Ye, M.R.Matsen, and D.C.Dunand. "Enhanced densification of Ti-6Al-4V powders by transformation mismatch plasticity". Acta materialia. Vol. 58, p. 3851-3859, 2010.
- 34 C.I.Pascu, O.Gingu, P.Rotaru, I.Vida-Simiti, A.Harabor, and N.Lupu. "Bulk titanium for structural and biomedical applications obtaining by spark plasma sintering (SPS) from titanium hydride powder". Journal thermal analysis and calorimetry. Vol 113, p. 849-857, 2013.
- 35 E.Fernandez-Garcia, C.F.Gutierrez-Gonzalez, A.Fernandez, R. Torrecillas, S.Lopez-Esteban." Processing and spark plasma sintering of zirconia/titanium cermets". Ceramics international. Vol 39, p. 6931-6936, 2013.
- 36 L.Bolzoni, E.M.Ruiz-Navas, E.Neubauer, and E.Gordo. "Inductive hot-pressing of titanium and titanium alloy powders". Materials chemistry and physics. Vol. 131, p. 672-679, 2012.

Capítulo 6

Consolidación de suspensiones mediante colaje con y sin presión (“Slip Casting”)

6.1 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE LAS SUSPENSIONES DE Ti CON Al_2O_3	182
6.2 PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPACTOS	187
6.3 CONCLUSIONES PARCIALES	193
6.4 REFERENCIAS	195

Capítulo 6

La técnica de “slip casting” que normalmente se aplica en el procesamiento de materiales cerámicos es una tecnología de bajo coste que ofrece una serie ventajas con respecto a los métodos de prensado, extrusión, etc, ya que, además de conducir a mayor homogeneidad microestructural, permite obtener piezas de simetría compleja y forma casi definitiva, reduciendo el mecanizado. En este capítulo se muestran los resultados de los estudios para la consolidación de las suspensiones concentradas de Ti y Ti con partículas de alúmina (Al_2O_3), mediante “slip casting” tanto con presión como sin presión (PSC Y PLSC). Para este estudio, se utilizó polvo de Ti (10 μm), y mezclas de polvo de Ti y de Al_2O_3 (hasta 5 wt.%), los cuales se dispersaron en agua mediante la adición de diferentes estabilizadores. Se estudió la influencia de los distintos estabilizadores empleados (en términos de la naturaleza estereoquímica y grupos funcionales activos) en el comportamiento de las suspensiones, así como la incorporación de las partículas cerámicas. Las piezas en verde obtenidas fueron sinterizadas y caracterizadas mediante medida de la densidad, contenido de oxígeno, dureza y estudio de la microestructura mediante análisis por SEM. Los materiales obtenidos se compararan con los materiales provenientes de la consolidación de los polvos mediante ruta pulvimetalurgica convencional (SD-CPS).

6.1 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE LAS SUSPENSIONES DE Ti CON Al_2O_3

En el capítulo de técnicas experimentales (apartado 3.5) se explicó el procedimiento a seguir para preparar suspensiones concentradas, estables y homogéneas de Ti y suspensiones concentradas de Ti con partículas cerámicas y en el capítulo 4 (apartado 4.1 y 4.2) se estableció las condiciones necesarias (mediantes estudios electrocinéticos y reológicos) para obtener suspensiones de Ti con alto contenido en sólidos con alta estabilidad. En este capítulo nos vamos a centrar en estudiar cómo influye la adición de diferentes dispersantes (estabilizadores) en las propiedades reológicas de las suspensiones de Ti con 1 wt.% de Al_2O_3 , en particular la viscosidad, que junto a los parámetros coloidequímicos, es uno de los más importantes a la hora de obtener suspensiones estables y homogéneas, y además, nos permitirá controlar las variables específicas para el proceso de conformado mediante “slip casting”.

Definidos los parámetros reológicos para obtener suspensiones concentradas de Ti en el capítulo 4.2, a continuación se va a proceder a estudiar el comportamiento reológico de las mezclas compuestas por Ti con 1 wt.% Al_2O_3 , (compuestas por 50 vol.% de Ti más 1 wt.% de Al_2O_3 hasta una concentración de sólidos final de 50,5 vol.%) junto con la adición de 1 wt.% de cada estabilizador considerado en la Tabla 3.8.

La Fig 6.1 muestra la evolución de la viscosidad de las mezclas Ti+1 wt.% Al_2O_3 con 1 wt.% de los diferentes dispersantes frente a la velocidad de cizalla para todos los estabilizadores. Los datos representados corresponden con los valores obtenidos de la velocidad de cizalla durante los ensayos en modo CR (control rate, velocidad controlada). En general, podemos decir en vista a los resultados que la adición de los estabilizadores reduce el comportamiento dilatante de las mezclas con respecto al Ti elemental (Fig 4.4). La mezcla de Ti+1 wt.% Al_2O_3 presenta un comportamiento cuasi-newtoniano cuando adicionamos TIRON como estabilizador (copolímero con grupos sulfónicos voluminoso), cuyo carácter plástico compensa el comportamiento dilatante del polvo de la mezcla preparado sin aditivos (Fig 4.4). Las cadenas lineales con grupos carbonilo (PAA, DIA40 y DARVAN-CN) proporcionan una mayor dispersión y una menor viscosidad comparado con los estabilizadores TIRON y CHRYSO debido a que estos últimos forman una red entrecruzada mediante interacciones que tienen lugar entre las cadenas poliméricas haciendo que aumente la viscosidad de las mezclas. Estos estabilizadores mantienen relativamente un alto valor de viscosidad para bajas velocidades de cizalla, comportándose como peores agentes dispersantes que los polímeros acrílicos, pero en cambio mejoran el comportamiento del flujo de las mezclas actuando como unos excelentes agentes fluidificantes en comparación con los poliacrilatos.

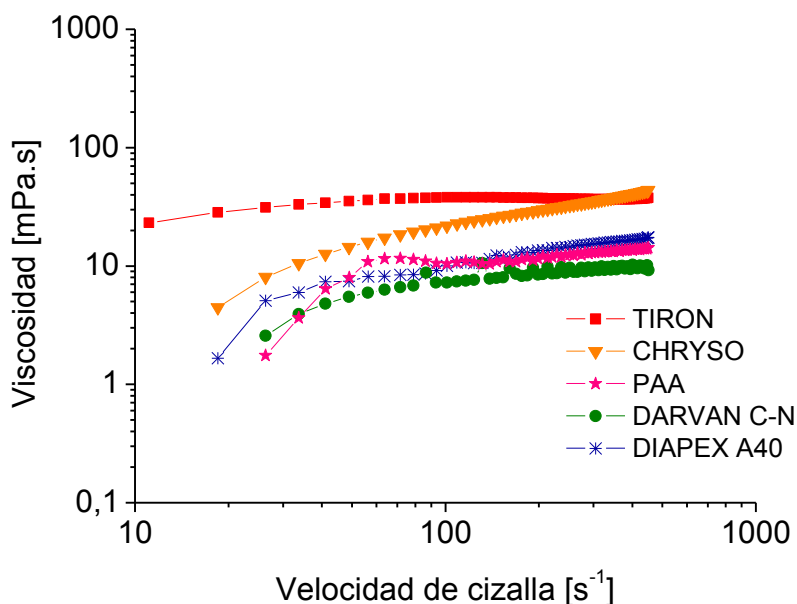


Fig 6.1. Evolución de la viscosidad con la velocidad de cizalla de las curvas de flujo de las mezclas Ti+1 wt.% Al_2O_3 (50,5 vol.% de contenido en sólidos totales) con 1 wt.% de los diferentes dispersantes: PAA, DARVAN C-N, DIAPEX A40, TIRON Y CHRYSO

La adición de los estabilizadores TIRON y CHRYSO en las suspensiones de Ti se ha estudiado más en detalle mediante el análisis del comportamiento reológico de las mezclas en función del porcentaje de dispersante adicionado. En la Fig 6.2, los gráficos (a) y (b) muestran las curvas de flujo para las mezclas Ti+1% wt.% Al_2O_3 para diferentes porcentajes de cada estabilizador, TIRON y CHRYSO respectivamente.

El comportamiento de la viscosidad de la mezcla de Ti+1 wt.% Al_2O_3 dispersada con 1 wt.% de PAA utilizado como dispersante (Fig 6.1) también se ha representado en la Fig 6.2 (a) y (b) a modo de comparación. En todos los casos, la mayoría de las curvas muestran un comportamiento dilatante puesto que la viscosidad incrementa a medida que aumenta la velocidad de cizalla. Por otro lado, porcentajes de TIRON por debajo de 1 wt.% permiten reducir el comportamiento dilatante de las suspensiones, pero a su vez provocan que la viscosidad de las mezclas permanezca por encima de 10 mPa.s.

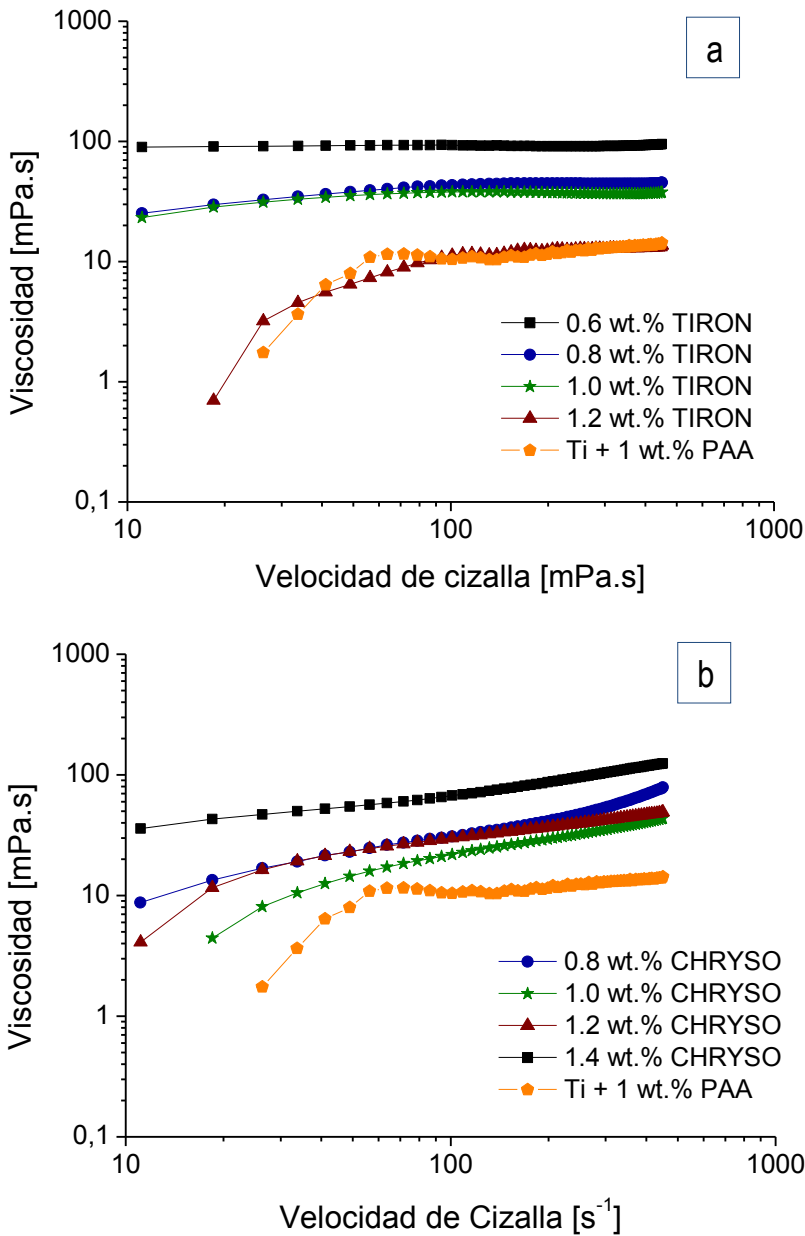


Fig 6.2.Evolución de la viscosidad de las mezclas de Ti +1 wt.% Al_2O_3 con diferentes contenidos de (a) TIRON (b) CHRYSO

Cuando se añade TIRON como estabilizador, observamos como la viscosidad incrementa considerablemente si se compara con la mezcla de Ti +1 wt.% Al_2O_3 que utiliza PAA como dispersantes. Para adiciones de TIRON que oscilan entre 0,8 hasta 1 wt.%, los valores de viscosidad permanecen entre 20 y 30 mPa.s para velocidades de cizalla de hasta $500 s^{-1}$ (Fig 6.2

(a)). Sin embargo, la adición de 1,2 wt.% en TIRON no presenta un efecto tan fuerte sobre el flujo de la suspensión, y se comporta más bien como un fluido dilatante de baja viscosidad. Del mismo modo, la adición de CHRYSO disminuye la tendencia dilatante de las mezclas de Ti+1 wt.% Al_2O_3 . Por otra parte, la viscosidad permanece especialmente baja (< 20 mPa.s) para adiciones que van desde 1 a 1,2 wt.% de CHRYSO, mientras que mayores cantidades de CHRYSO hacen que la viscosidad de las mezclas incrementen drásticamente desde 40 hasta 100 mPa.s para velocidades de cizalla hasta 500 s^{-1} , evidenciando el comportamiento dilatante del fluido.

El gráfico de la Fig 6.3 representa los valores de la viscosidad para las mezclas de Ti+1 wt.% Al_2O_3 formuladas con los diferentes estabilizadores utilizados anteriormente a modo de resumen de la Fig 6.1 y Fig 6.2. En ella, se han representado los valores de viscosidad de las suspensiones para una velocidad de cizalla de 100 s^{-1} . En general, los poliácridatos proporcionan menor viscosidad, así como el TIRON el cual presenta valores de viscosidad similares a los poliácridatos cuando se añade el 1,2 wt.%. Sin embargo, CHRYSO y porcentajes de TIRON (≤ 1 wt.%) proporcionan un incremento en la viscosidad considerable, pero a su vez presentan una fuerte tendencia a disminuir el comportamiento dilatante de las suspensiones [1,2].

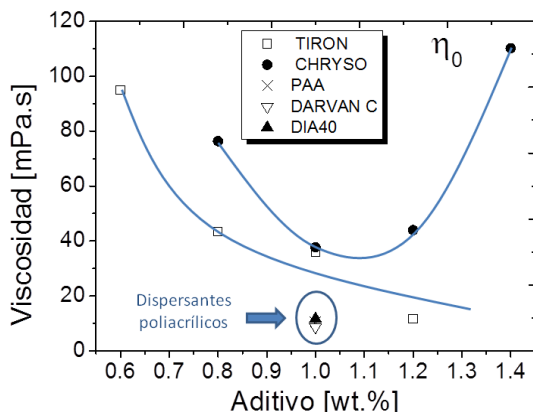


Fig 6.3. Valores de viscosidad para una velocidad de cizalla de 100 s^{-1} para las mezclas preparadas con diferentes clases y tipos de estabilizadores

En consecuencia, con el fin de comparar el efecto de un dispersante y un agente fluidificante con el aumento del contenido en sólidos de la suspensión cuando se introduce una mayor fracción en volumen de partículas de Al_2O_3 se seleccionó el PAA y el TIRON para dicho estudio. Por lo tanto, se han añadido 1 wt.% de TIRON y 1 wt.% de PAA para facilitar la incorporación de un mayor porcentaje de partículas de Al_2O_3 a la mezcla base de 50 vol.% Ti. La cantidad de Al_2O_3 considerada para realizar estos ensayos varía de 1 hasta 5 wt.%. Por otro lado, la elección de estos aditivos se basó en los estudios anteriores, en los que tanto el TIRON como el PAA preservaban la fluidez y homogeneidad de las suspensiones.

En la Fig 6.4 se representa la evolución de la viscosidad de las mezclas formuladas con diferentes adiciones de partículas de Al_2O_3 tanto para TIRON como para el PAA. Como se esperaba de los

resultados anteriores, la adición de TIRON reduce el comportamiento dilatante de las mezclas, mientras que la adición de PAA proporciona menores valores de viscosidad.

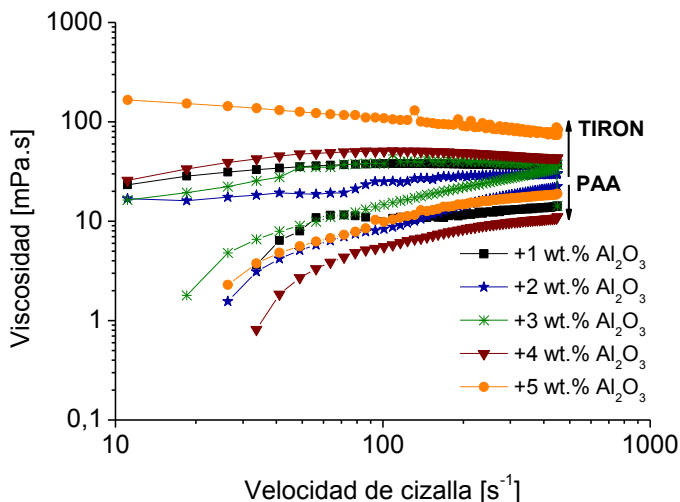


Fig 6.4. Evolución de la viscosidad con la velocidad de cizalla para las mezclas con diferentes contenidos de partículas de Al_2O_3 y para los dos estabilizadores; 1 wt.% TIRON y 1 wt.% PAA

El PAA es un estabilizador que permite la incorporación de partículas de Al_2O_3 de hasta un 5 wt.% manteniendo la viscosidad dentro del intervalo de valores de la suspensión de Ti+1 wt.% Al_2O_3 , incluso teniendo en cuenta que la incorporación de Al_2O_3 genera un aumento en el contenido total de sólidos hasta el 52,5 vol.%. Por otra parte, la adición de partículas de Al_2O_3 hasta el 4 wt.% disminuye la viscosidad, debido a la presencia de una población bimodal de partículas muy bien dispersa en suspensión. El efecto de la distribución bimodal del tamaño de partícula sobre el comportamiento del flujo de las mezclas de Ti evidencia que el dispersante PAA presenta un papel más activo [3,4]. La adición de TIRON permite la incorporación de 3 wt. % de partículas de Al_2O_3 sin aumentar apenas la viscosidad si se compara con la suspensión de Ti+1 wt.% de Al_2O_3 preparada con TIRON (Fig 6.4). Sin embargo, el aumento de la viscosidad para mayores adiciones de partículas de Al_2O_3 (≥ 4 wt.%) viene acompañada por un cambio en el flujo de la suspensión (comportamiento pseudoplástico). La tendencia de estas mezclas hacia un comportamiento pseudoplástico puede ser considerada una ventaja dependiendo de la técnica de conformado seleccionada para el empaquetamiento de las partículas. Cuando los valores de viscosidad son relativamente altos puede ser una buena opción, ya que puede evitar la segregación de partículas con diferentes tamaños y/o densidades, tales como Ti y Al_2O_3 .

En la Fig 6.5 se representan los valores de viscosidad para una velocidad de cizalla de 100 s⁻¹ frente a la fracción en volumen total de sólidos para las mezclas preparadas con diferentes cantidades de partículas de Al_2O_3 y ambos estabilizadores (PAA y TIRON). Atendiendo a la Fig 6.4 y Fig 6.5, se puede afirmar que el TIRON tiene un papel predominante como agente reductor del comportamiento dilatante en la optimización de la reología, como también encontraron otros

autores [1,5]. Sin embargo, el uso de este estabilizador complica el flujo de la suspensión cuando se añade Al_2O_3 incrementando la viscosidad de las mismas, limitando por tanto, el porcentaje de adición en 3 wt.% mientras que el dispersante PAA promueve la incorporación de una segunda población de partículas, incluso cuando se supone un aumento en la cantidad total de sólidos en suspensión.

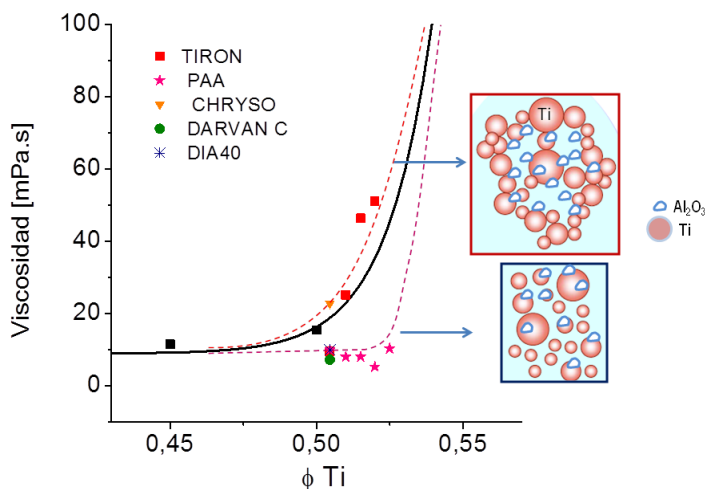


Fig 6.5. Valores de viscosidad para una velocidad de cizalla de 100 s^{-1} frente a la fracción en volumen total de sólidos para las mezclas preparadas con diferentes cantidades de partículas de Al_2O_3 y ambos estabilizadores

6.2 PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPACTOS

Las suspensiones acuosas concentradas de $\text{Ti}+1 \text{ wt.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ (50,5 vol.% de la concentración total de sólidos) utilizando 1 wt.% de los dispersantes representados en la Tabla 3.8 (capítulo 3) se procesaron mediante colaje con presión (PSC= pressure slip casting). Los materiales en verde tras el proceso de PSC se secaron durante 24 horas a temperatura ambiente y posteriormente fueron sinterizados en vacío a 1100°C durante 30 minutos. Con el fin de evaluar la uniformidad microestructural y la densidad de los compactos preparados por PSC con los diferentes aditivos de estabilización se compararon los resultados con los obtenidos por PLSC y SD-CPS de las suspensiones de $\text{Ti}+1 \text{ wt.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ estabilizada con la adición de 1 wt.% de PAA como dispersante. Los detalles de estos dos procesos (PLSC y SD-CPS) se han descrito en el procedimiento experimental (capítulo 3.6) y la caracterización de los componentes de Ti procesados por SD-CPS se han descrito en el capítulo 4.5. Los materiales en verde se han caracterizado para comprobar la homogeneidad de la dispersión de ambas fases, así como, el grado de empaquetamiento de las partículas. En la Fig 6.6 se muestra una imagen de SEM de la superficie de fractura del material en verde obtenido por PSC para la muestra procesada con PAA como dispersante. Como se observa en la micrografía, la pieza en verde presenta una alta densidad de empaquetamiento de partículas esféricas de Ti, donde a su vez se puede observar como las partículas de pequeño tamaño de

Al_2O_3 están distribuidas homogéneamente en la superficie del Ti. Para el resto de los materiales en verde procesados con los diferentes aditivos se pudo observar el mismo tipo de empaquetamiento.

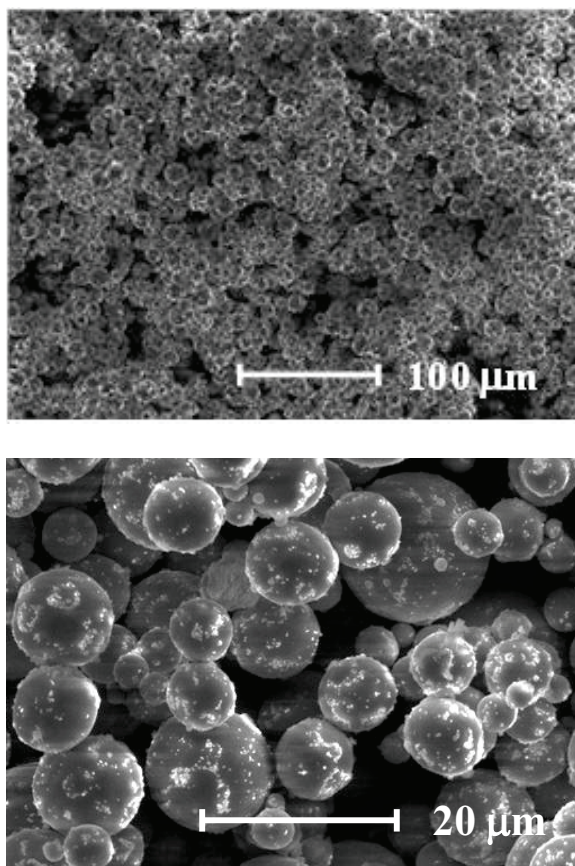


Fig 6.6. Micrografía de SEM mostrando la superficie de fractura del material en verde compuesto por Ti+ 1 wt.% Al_2O_3 y 1 wt.% PAA como dispersante

En la Fig 6.7 se muestran las densidades relativas de los materiales en verde, así como las densidades relativas determinadas tanto por el método de Arquímedes como por picnometría de He de los materiales sinterizados. Se puede observar que los materiales conformados por PSC exhiben una densidad relativa en verde entre 61 y 65 % de la teórica. Sin embargo, las muestras procesadas por SD-CPS presentan mayor densidad (> 80 %), correspondiente a la mayor presión utilizada durante la etapa de prensado (600 MPa), y las muestras conformadas por PLSC presentan valores de densidad inferiores a 60 %, como se esperaba del método de colaje sin presión. Es interesante remarcar que las muestras que han sido procesadas por PSC utilizando poliacrilatos como estabilizadores presentan valores de densidad en verde muy similares, pero todos ellos presentan densidades más bajas que los materiales que han sido procesados con TIRON y CHRYSO. Este hecho es consecuencia directa del comportamiento dilatante de la suspensión estabilizada con la adición de los dispersantes. Estas suspensiones reaccionan contra

la presión durante el proceso de colaje (PSC), formando una microestructura desorganizada que impide el completo empaquetamiento de las partículas [2], mientras que los aditivos fluidificantes (aquellos que originan un comportamiento pseudoplastico), tales como el TIRON y CHRYSO, proporcionan una red de partículas bien definida que facilita la reorganización durante el empaquetamiento bajo presión.

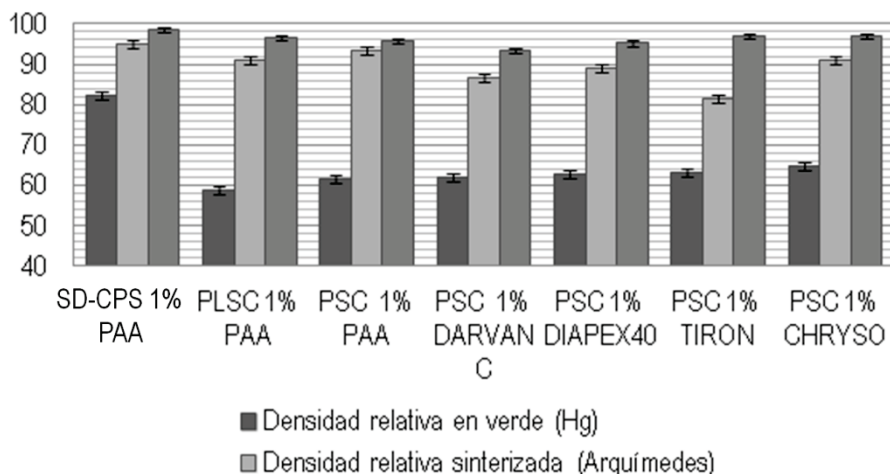


Fig 6.7. Densidad relativa en verde y densidad relativa sinterizada (Arquímedes y picnómetro) para las muestras con Ti + 1 wt.% Al_2O_3 con los diferentes aditivos utilizados

Por otro lado, la densidad relativa sinterizada medida mediante el picnómetro de He y el método de Arquímedes muestran diferencias dependiendo del procesamiento utilizado y del tipo de estabilizador. Para una explicación más clara de estas influencias, a partir de los valores de densidad, se obtuvieron los datos de porosidad. La porosidad total es la diferencia entre la densidad teórica calculada mediante la regla de las mezclas (capítulo 3, Ecuación 3.8) y la densidad medida por el método de Arquímedes. La porosidad cerrada es la diferencia entre la densidad teórica y la densidad medida por el picnómetro de He, y la porosidad abierta es la diferencia entre la porosidad total y la porosidad cerrada. Los datos de porosidad calculados según los criterios anteriores están recogidos en la Tabla 6.1, junto con el contenido de oxígeno y los valores de dureza de los materiales sinterizados. En esta tabla se muestran dos columnas relacionadas con el contenido en oxígeno: el contenido total de oxígeno de las muestras, medido con el analizador LECO como se ha descrito en el capítulo 3.3.2, y el contenido de oxígeno en Ti (O en Ti) que viene de restar el contenido de oxígeno de la alúmina a la cantidad total de oxígeno. Suponiendo que la alúmina no está disuelta en el Ti, la diferencia será el oxígeno disuelto en la matriz de Ti, y este provendría del oxígeno que se incorpora durante el procesamiento de los materiales o de los propios aditivos.

Tabla 6.1. Valores de porosidad, contenido en oxígeno y dureza de los materiales sinterizados de Ti + 1 wt. % Al_2O_3

Procesamiento / aditivo	P _{Total} [%]	P _{Cerrada} [%]	P _{Abierta} [%]	O [wt %]	O en Ti [wt %]	Dureza [HV30]
SDP / PAA	3,7	1,2	2,4	0,950±0,032	0,45	346±25
PLSC / PAA	9,0	3,5	5,5	1,052±0,001	0,55	280±22
PSC / PAA	6,7	4,3	2,4	1,331±0,001	0,83	218±22
PSC / DARVAN C	13,2	6,5	6,7	1,475±0,001	0,98	204±46
PSC / DIAPEX40	11,0	4,8	6,2	0,756±0,001	0,26	259±20
PSC / TIRON	18,5	2,9	15,6	0,667±0,001	0,17	209±43
PSC / CHRYSO	8,9	3,0	5,9	0,897±0,001	0,40	249±24

Además de los datos de la Fig 6.7 y a la Tabla 6.1, se incluyen en las micrografías de SEM de las microestructuras de los materiales sin atacar con el fin de evaluar la porosidad de los materiales sinterizados. Se puede observar que todos los materiales presentan similar cantidad y distribución de porosidad, de acuerdo a los valores de porosidad cerrada representados en la Tabla 3.

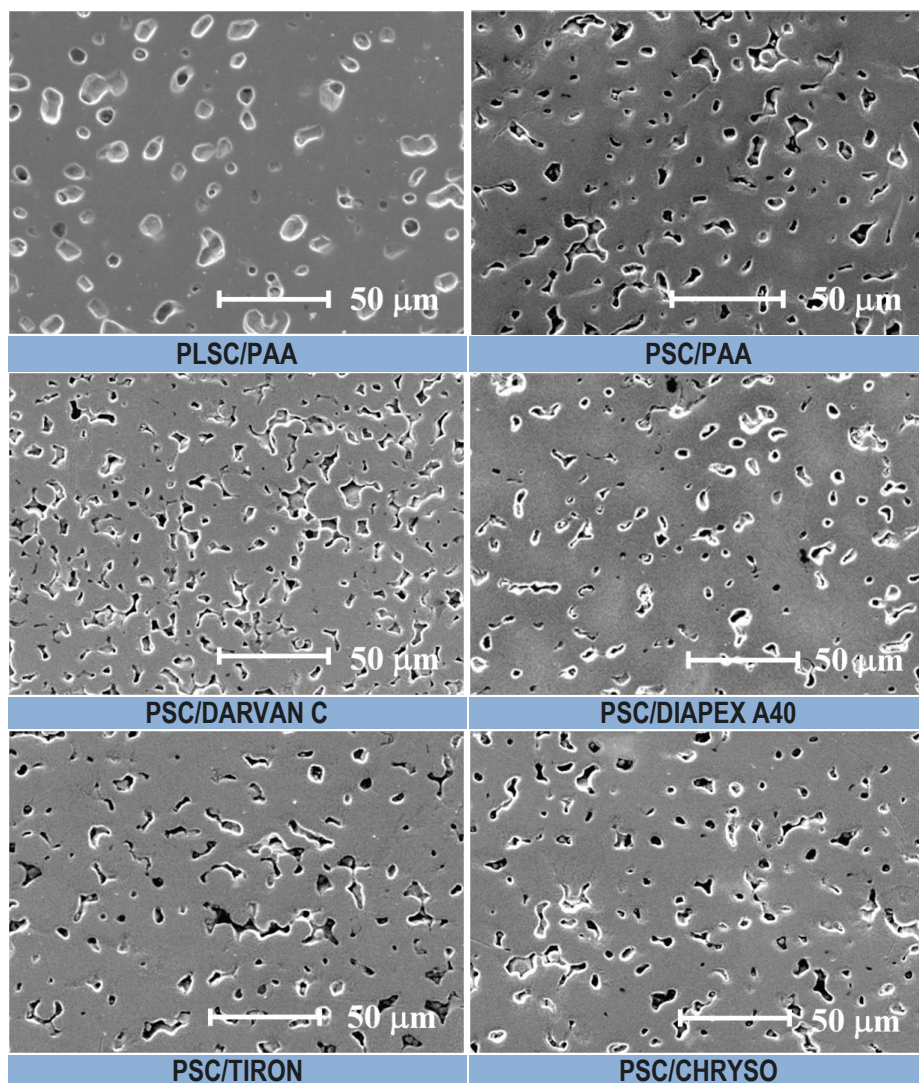


Fig 6.8. Micrografías de SEM de las microestructuras de los materiales sinterizados con diferentes aditivos y procesamiento. (a) PLSC/PAA, (b) PSC/PAA, (c) PSC/DARVAN C, (d) PSC/DIAPEX A40, (e) PSC/TIRON, (f) PSC/CHRYSO

Aunque no es fácil de distinguir entre porosidad abierta y cerrada en las imágenes de SEM, es evidente que entre los materiales procesados mediante PSC, el mayor valor de porosidad corresponde con el dispersante DARVAN C, mientras que el PAA y el DIAPEX A40 presentan porosidad similar.

Si comparamos los materiales procesados con la misma técnica (PSC) y diferentes aditivos (Fig 6.7 y Tabla 6.1), está claro que los dispersantes poliacrílicos proporcionan una mayor porosidad cerrada (6,5 – 4,3 %) si se comparan con los materiales procesados con TIRON y CHRYSO (2,9 –

3.0 %), cuyos valores se encuentran dentro del rango de los materiales conformados por CPS y PLSC. La porosidad cerrada es el resultado del grado de empaquetamiento alcanzado utilizando diferentes aditivos y depende de la reología de la suspensión. Mientras que el TIRON y el CHRYSO proporcionan una mejor fluidez de la suspensión (Fig 6.1) durante el proceso de PSC y posteriormente un alto grado de empaquetamiento durante el conformado y una menor porosidad cerrada. Considerando que la porosidad cerrada para los cinco estabilizadores utilizados varía entre 3 % y 6.5 %, la porosidad abierta muestra una variación más amplia, de 6,7 % a 18,5 %, dependiendo del aditivo utilizado, esto se cree que está relacionado con la descomposición del aditivo durante el proceso de sinterización.

La porosidad y el contenido en oxígeno son dos de los principales factores que afectan a las propiedades mecánicas de los materiales sinterizados de Ti. En la Tabla 6.1 es interesante mencionar que no se observa una relación directa entre el contenido de oxígeno y la porosidad en los materiales procesados por PSC, por ejemplo, el TIRON proporciona la mayor porosidad abierta (15,6 %) y el menor contenido en oxígeno (0,17 wt.%), por lo tanto podemos decir que el contenido en oxígeno está más relacionado con el tipo de estabilizador. Por lo tanto, presenta especial importancia el papel de los aditivos en el contenido de oxígeno de los materiales sinterizados. Los valores más bajos de oxígeno entre los materiales procesados por PSC son para las muestras que han utilizado DIAPEX A40, TIRON y CHRYSO como estabilizadores. Este menor contenido en oxígeno se atribuye a la conformación estérica que adoptan estos aditivos en las superficies de las partículas, proporcionando un mayor volumen de exclusión, manteniendo el medio de suspensión lejos de la partícula y evitando así el contacto directo con su superficie, además de impedir que reaccione con el oxígeno. En estos casos, los valores de dureza están en concordancia con los valores de contenido en oxígeno para una porosidad cerrada similar: el menor contenido en oxígeno es, el de menor dureza. En particular, la dureza y el contenido en oxígeno del material procesado con CHRYSO coincide con los valores reportados para el CP Ti de grado 4 (249 ± 24). Por el contrario, los aditivos PAA y DARVAN C no protegen suficientemente a la superficie de las partículas de la suspensión, y el contenido de oxígeno final que recoge es mucho mayor. Por otra parte, esos aditivos no proporcionan una reología adecuada para el procesamiento mediante PSC, resultando un menor empaquetamiento y peores valores de dureza.

Por otro lado, también resulta interesante comparar los materiales que han sido preparados utilizando el mismo aditivo (PAA) y diferente ruta de procesamiento (SD-CPS, PLSC, PSC). Como se observa en la Fig 6.7 y la Tabla 6.1, el material procesado por SD-CPS presenta la mayor densidad en verde y la menor porosidad tras la etapa de sinterización entre todos los materiales preparados. Comparando este material con los otros preparados con el mismo aditivo (PAA) y diferente método de procesamiento, el material SD-CPS presenta el menor contenido en oxígeno y la mayor dureza. Sin embargo, el valor de dureza es mucho mayor que el valor esperado para Ti con 0,45 wt.% de contenido en oxígeno, lo que se atribuye a la disolución de la alúmina en la matriz del Ti, dando lugar a un incremento en la dureza mediante un mecanismo de endurecimiento por solución sólida de ambos Al y O. Este hecho que se ha confirmado mediante estudios de microscopía electrónica de transmisión TEM vistos en el capítulo 5. Por otro lado, los materiales

con la misma composición procesados por PLSC y por PSC muestran una menor dureza que el material procesado por SD-CPS y, en el caso de PSC, menor de lo esperado a la vista del contenido de oxígeno que presenta (0,83 wt.%). En estos casos, la dureza está más influenciada por la porosidad cerrada: a mayor porosidad cerrada, menor dureza presentara el material. En los materiales sinterizados procesados por PSC se pueden encontrar sin disolver las partículas de Al_2O_3 independientemente del estabilizador utilizado, indicando que no existe ninguna o muy poca disolución de alúmina y que el contenido en oxígeno se debe principalmente al método de procesamiento y al aditivo empleado (Fig 6.9). La manera más fácil de encontrar las partículas de alúmina en los materiales procesados por PSC es en el interior de los poros, como se muestra en la imagen de SEM y su análisis EDX en la Fig 6.9 (c) y Fig 6.9 (d), respectivamente. La principal razón para explicar el diferente comportamiento de disolución de la alúmina en el titanio está relacionada con la energía disponible durante el proceso de sinterización. La mayor densidad en verde de los materiales procesados por SD-CPS proporciona mayor cantidad de caminos de difusión y puntos de contacto entre partículas y esto permite una mayor densificación. Hay suficiente energía para disolver las partículas de Al_2O_3 al mismo tiempo que ocurre la auto difusión del Ti [6]. En el caso de PSC, la densidad en verde es mucho menor, y la energía disponible durante el proceso de sinterización se invierte principalmente en fomentar la auto difusión del titanio para su densificación.

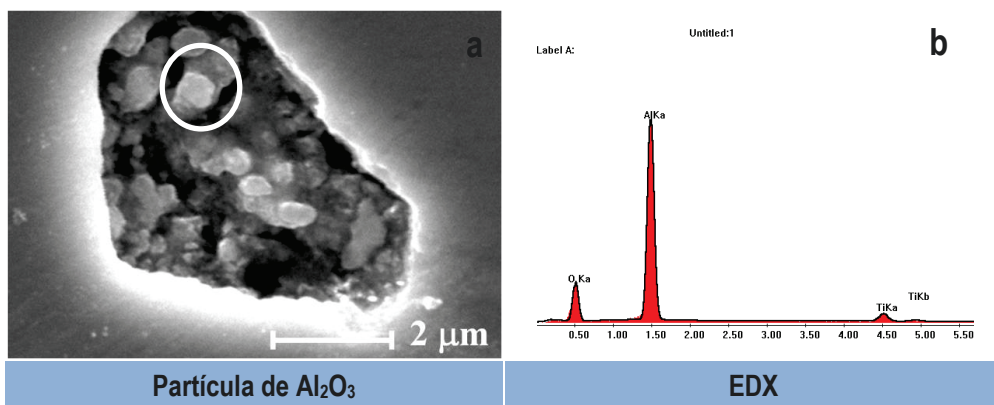


Fig 6.9. (a) Micrografía de SEM de un poro en el que se observa partículas de Al_2O_3 sin disolver después de la sinterización (PSC) y (b) análisis de EDS de la partícula de Al_2O_3 de la imagen (c)

6.3 CONCLUSIONES PARCIALES

Las principales conclusiones que se recogen en este capítulo tienen que ver con el estudio de la influencia de los diferentes estabilizadores utilizados (Tabla 3.8) en la preparación de suspensiones acuosas estables y homogéneas de Ti y Ti con partículas de Al_2O_3 .

1. El uso de estabilizadores, tales como TIRON y CHRYSO, han permitido reducir el comportamiento dilatante de las suspensiones de Ti, proporcionando una adecuada reología para el conformado de las mismas mediante PSC. Además estos dispersantes protegen la superficie del Ti del medio de suspensión impidiendo que reaccione con el oxígeno y así su contenido final se verá reducido. Esto se traduce en materiales finales con contenidos en oxígeno y valores de dureza similares a los grados comerciales con baja porosidad cerrada (aproximadamente 3 %).
2. La adición de partículas de Al_2O_3 mejora la reología de las suspensiones de Ti proporcionando mejores condiciones para el conformado. Los dispersantes poliacrílicos permiten la introducción de una mayor cantidad de partículas de Al_2O_3 (hasta el 5 wt.%), extendiendo los límites de procesabilidad en términos del contenido en sólidos determinado para las suspensiones de Ti elemental. La utilización del dispersante PAA aprovecha al máximo la bimodalidad de la población de partículas para el caso de las suspensiones de Ti+1 wt.% Al_2O_3 .
3. Los materiales conformados por PSC alcanzan altos valores de densidad, hasta el 97 wt.%, con microestructuras homogéneas. Los materiales conformados por PSC con CHRYSO como aditivo, los cuales aportan un contenido en oxígeno de 0,4 wt.% alcanzan valores de dureza comparables a un CP Ti grado 4 ($249 \pm 24 \text{ HV30}$), mientras que las microestructuras de CPS evidencian un incremento significativo (346 ± 25).
4. Los materiales procesados por CPS muestran un mayor tamaño de grano que para los materiales con composiciones similares procesados por PSC. Las piezas procesadas por CPS presentan una densidad en verde entorno al 82 wt.%, lo que favorece el proceso de sinterización. La energía térmica disponible se emplea en fenómenos que tienen lugar durante la sinterización, tales como la difusión del Al y el crecimiento de grano, mientras que para los materiales procesados por PSC (65 wt.% de densidad), la energía se emplea principalmente en la auto difusión del Ti para su densificación.
5. En general, la porosidad cerrada es debida al grado de empaquetamiento y en consecuencia depende de la reología de la suspensión, mientras que la porosidad abierta depende de la descomposición del estabilizador durante la sinterización. La dureza se correlaciona con el contenido en oxígeno para los valores medios de porosidad cerrada (4%). El contenido de oxígeno no está relacionado con la porosidad abierta.

6.4 REFERENCIAS

1. S.Moghadas, A.Maghsoodipour, M.Alizadeh and T.Ebadzadeh. "Investigation on rheological behaviour of 8 mol% yttria stabilized zirconia (8YSZ) powder using Tiron". *Ceramics International* Vol. 37 (8), p. 2015-2019, 2011.
2. C.Autier, N.Azema, J.M.Taulemesse and L.Clerc. "Mesostructure evolution of cement pastes with addition of superplasticizers highlighted by dispersion indices". *Powder Technology*. Vol. 249, p. 282-289, 2013.
3. P.F.G.Banfill, O.Rodríguez, M.I.Sánchez de Rojas and M.Frías. "Effect of activation conditions of a kaolinite based waste on rheology of blended cement pastes". *Cement and Concrete Research*. Vol. 39, p. 843-848, (2009).
4. A.S.Dukhin and P.J. Goetz. "Chapter 2- "Fundamentals of Interface and Colloid Science". *Studies in Interface Science*. Vol. 24, p. 21-89, 2010.
5. J.J.Gulicovski, L.S.Cerovic and S.K. Milonjic. "Stability of alumina suspensions in the presence of Tiron". *Ceramics International*. Vol. 34. p. 23-26, 2008.
6. M.Koppers, C.Herzig, M.Friesel and Y.Mishin. "Intrinsic self-diffusion and substitutional Al diffusion in α -Ti". *Acta materialia*. Vol 45, p. 4181-4191, 1997.

Capítulo

7

Conclusiones

7.1 CONCLUSIONES	199
7.2 CONCLUSIONS.....	202

7.1 CONCLUSIONES

En la presente tesis doctoral se ha planteado utilizar la combinación de técnicas coloidales y pulvimetalúrgicas con el fin de obtener componentes de Ti densos con microestructuras más finas, homogéneas y con alto grado de dispersión entre las fases.

La **conclusión principal** del estudio es que el objetivo general se ha alcanzado: mediante el uso de técnicas coloidales ha sido posible obtener suspensiones acuosas de partículas de Ti de pequeño tamaño y dispersiones homogéneas de partículas cerámicas en partículas de Ti, que además no introducen oxígeno adicional en el procesamiento global del material; las suspensiones han podido ser conformadas por “spray-dry”–que proporciona gránulos de alta compresibilidad- y por slip casting; y se han reducido las temperaturas y tiempos de sinterización drásticamente, siendo suficiente 1100 °C y 30 min para alcanzar densidades de hasta el 98 % de la teórica.

Esta conclusión general se puede dividir en conclusiones más específicas relativas a los distintos estudios que conforman este trabajo de investigación, como se muestra a continuación:

Conclusiones relativas al procesamiento de polvos de Ti elemental por SD-CPS.

- Gracias a las técnicas coloidales se han puesto a punto las condiciones para obtener suspensiones acuosas de partículas de Ti elemental de pequeño tamaño de partícula (10 μm) con alto grado de dispersión entre ellas.
 - Los estudios reológicos han permitido obtener suspensiones concentradas de Ti con contenidos en sólidos de hasta el 50 vol% con unos niveles de viscosidad adecuados para ser consolidadas por diferentes vías (1) Spray-dry, (2) slip casting con y sin presión (SLCP y SLSP).
1. Las suspensiones concentradas, estables, con alto grado de dispersión de partículas de Ti han sido consolidadas mediante “spray dry”. Gracias a este proceso se han obtenido gránulos esféricos de Ti con una distribución homogénea de partículas de Ti, los cuales presentan buena compresibilidad para ser procesables por PM convencional. Estos gránulos han permitido mejorar la compresibilidad del polvo de Ti 10 μm , tanto con respecto al polvo comercial de Ti 10 μm sin granular como al polvo de Ti 45 μm comercial, logrando incluso valores de densidad en verde superiores a los obtenidos por polvos con mayor tamaño de partícula y que presentan forma irregular.
- Los estudios térmicos del Ti elemental de 45 μm (Ti45) y del polvo granulado de Ti 10 obtenido por “spray dry” permitieron fijar unas condiciones iniciales para estudiar el comportamiento de los materiales a sinterización. Tras el proceso de sinterización se ha mejorado notablemente la densidad final de los compactos de Ti, presentando densidades relativas en torno al 96% de la teórica con temperaturas tan bajas como 1100 °C y tiempos reducidos de tan solo 30 minutos, condiciones inferiores a las normalmente utilizadas para la sinterización de titanio. El empleo de menores temperaturas y tiempos ha permitido también

reducir el tamaño de grano del material y el contenido en elementos intersticiales cuando se compara con el Ti 45 procesado en las mismas condiciones.

- Se ha confirmado que el empleo de técnicas coloidales, las cuales hacen uso de suspensiones acuosas, no aportan oxígeno extra al material final por lo que se considera un medio muy adecuado para procesar Ti.
- La espectroscopia mecánica ha permitido entender mejor los fenómenos que gobiernan la deformación de los componentes de Ti, tanto procesado por PS como por SD-CPS, encontrándose que el mecanismo por el cual se deforman los materiales de Ti elemental se debe principalmente al movimiento de las fronteras de grano.

Conclusiones relativas al procesamiento de polvos de Ti elemental y partículas cerámicas por SD-CPS.

- El procesamiento coloidal ha permitido, por un lado, la dispersión de partículas cerámicas de distinta naturaleza (Al_2O_3 , m,t-ZrO₂ y Y₂O₃) en polvos de Ti de pequeño tamaño de partícula, y por otro, la obtención mediante el proceso de “spray-dry” de gránulos con buena compresibilidad procesables por la ruta PM convencional.
- La adición de partículas cerámicas mejora la reología de las suspensiones de Ti proporcionando mejores comportamientos del flujo permitiendo adicionar mayor cantidad de sólidos. El dispersante poliacrílico PAA permite la introducción de una mayor cantidad de partículas de Al_2O_3 (hasta el 5 wt.%), extendiendo los límites de procesabilidad en términos del contenido en sólidos determinado para las suspensiones de Ti elemental.
- Al igual que sucedía con el Ti elemental el empleo de técnicas coloidales para procesar compactos de Ti reforzados con partículas cerámicas no introduce oxígeno extra al material.
- La introducción de tan solo 1 wt.% de partículas cerámicas a la matriz de Ti permitió obtener microestructuras más finas y homogéneas mediante el control del tamaño de grano por los mecanismos de solución sólida para el caso de las partículas de Al_2O_3 , “pinning” para las partículas de Y₂O₃, y una combinación de ambos mecanismos para las partículas de t-ZrO₂.
- La asociación de técnicas coloidales y PM ha permitido ejercer mayor control en la microestructura de los componentes de Ti y Ti con partículas cerámicas obteniendo piezas sinterizadas con alta densidad $\geq 98\%$ de la densidad teórica.
- El empleo de ambas tecnologías abren una nueva vía al procesamiento de metales para obtener materiales con propiedades mejoradas con bajo coste económico y medioambiental.
- Al igual que en el Ti elemental los estudios de microscopia mecánica han confirmado que la deformación en estos materiales se origina principalmente por el deslizamiento de la fronteras de grano, el cual depende del tamaño de grano del material y del contenido en oxígeno.

Conclusiones relativas a la consolidación de suspensiones mediante colaje con y sin presión ("Slip Casting")

- El uso de estabilizadores fluidificantes permite reducir el comportamiento dilatante de las suspensiones de Ti, facilitando una adecuada reología para el conformado de suspensiones concentradas mediante colaje con presión. También se ha encontrado que los aditivos fluidificantes TIRON y CHRYSO protegen la superficie del Ti del medio de suspensión impidiendo que reaccione con el oxígeno, reduciendo así los niveles de oxígeno final, dando como resultado materiales con valores de dureza similar a los grados comerciales con baja porosidad cerrada (3%).
- La adición de partículas de Al_2O_3 mejora la reología de las suspensiones de Ti proporcionando mejores condiciones para el conformado. Los dispersantes poliacrílicos (PAA, DARVAN C y DIAPEX A40) permiten la introducción de una mayor cantidad de partículas de Al_2O_3 (hasta el 5 wt.%), extendiendo los límites de procesabilidad en términos del contenido en sólidos determinado para las suspensiones de Ti elemental. La utilización del dispersante PAA aprovecha al máximo la bimodalidad de la población de partículas para el caso de las suspensiones de Ti+1 wt.% Al_2O_3 .
- Los materiales de Ti obtenidos por PSC alcanzan altos valores de densidad hasta el 97 wt.% permitiendo obtener microestructuras homogéneas. El aditivo estabilizante CHRYSO permite obtener materiales de Ti por PSC con valores de dureza comparables a un CP Ti grado 4 (249 ± 24 , HV30).

7.2 CONCLUSIONS

In this PhD Thesis, the combination of colloidal and powder metallurgy techniques has been proposed to obtain compounds of dense Ti with more homogeneous and fine microstructures, and with high grade of dispersion between phases.

The aim conclusion of this work is that the general objective has been achieved: through the use of colloidal techniques, aqueous suspensions of Ti particles with low particles size and homogenous dispersions with ceramic particles in Ti particles have been obtained; besides, this technique does not introduce additional oxygen in the global process of material. The suspensions can be shaped by spray dry which provide granules with high compressibility and by slip casting. Finally temperatures and times of sintering have been reduced drastically, being 1100°C and 30 min to reach density up to 98 % of the theoretical.

This general conclusion can be divided in conclusion more specific related to different study which include this research work as shown below:

Conclusions related to the processing of powder of elemental Ti by SD-CPS

- With colloidal techniques, conditions have been optimized to obtain aqueous suspensions of elemental Ti particles of small particle size (10 µm) with high grade of dispersion.
- Rheology studies have been allowed obtaining concentrated suspensions of Ti with solid contents up to 50 vol.% with suitable viscosity levels for its consolidation through different ways (1) SD-CPS and (2) slip casting (SLCP y SLSP).
- Concentrated and stable suspensions with high grade of dispersion of Ti particles have been consolidated through Spray Dry. With this process, spherical granules of Ti with a homogeneous distribution of Ti particles, which present good compressibility for its processing by conventional PM process. These granules have been permitted the improvement of compressibility of Ti 10 µm powder, with respect to commercial powder of Ti µm without granulation and commercial powder of Ti 45 µm.
- Thermal studies of elemental Ti 45 µm and granulated powder of Ti 10 µm obtained by Spray Dry allowed fixing a initial conditions to study the behavior of materials for sintering. After sintering process, final density of compact Ti has been greatly improved, presenting relative density around of 96 % of theoretical value with very low temperatures as 1100 °C and reduced times of just 30 minutes, these conditions are lower than those used in the industry. The use of low temperatures and times has been also allowed reducing grain size of the material and content of interstitial elements compared to Ti 45 µm prepared by PS.
- It has been demonstrated that the use of colloidal techniques permits the employment of aqueous suspensions without extra oxygen into final material. Thus, this colloidal process is suitable for the processing of Ti.

Mechanical spectroscopy has permitted to clearly understand the phenomena which govern the deformations of Ti components, obtained by PS and SD-CPS. Founding that the mechanism of deformation of elemental Ti materials is mainly due to the shift of grain boundaries.

Conclusions related to the processing of Ti powders and ceramic particles SD-CPS

- The colloidal processing has been allowed the dispersion of ceramic particles of different character (Al_2O_3 , m,t- ZrO_2 and Y_2O_3) in Ti powders with small particles size, and on the other hand, granules with good compressibility which have been obtained by Spray Dry process are actionable by conventional PM route.
- Addition of ceramic particles improves the rheology of Ti suspensions leads to better behavior of flow, allowing the incorporation of high amount of solids. Polyacrilic dispersant, PAA, permit the introduction of a high amount of Al_2O_3 particles, extending the limits of processing routes in term of solid content determined for elemental Ti suspensions.
- In the same sense that elemental Ti, the use of colloidal techniques to obtain compounds of Ti reinforcement with ceramic particles does not introduce extra oxygen into the material.
- The introduction of just 1 wt.% ceramic particles into Ti matrix allowed obtaining more homogeneous and fine microstructures through the control of grain size by mechanisms of solid solution for the case of Al_2O_3 particles and pinning for particles of ZrO_2 e Y_2O_3 .
- The combination of colloidal and PM techniques has been permitted to apply high control in the microstructures of components of Ti and Ti with ceramic particles, obtaining sintered pieces with high density, $\geq 98\%$ of theoretical density.
- The use of both technologies opens a new via for the processing of metals to obtain materials with improved properties, low economic cost and environmental.
- The studies of mechanical microscopy have been confirmed that the deformation in these materials is mainly originated through the slip of grain boundary, which depends on the grain size and oxygen content.

Conclusions related to the consolidation of suspensions through pressure and pressureless slip casting

- The use of fluxing stabilisers allows reducing the thickening behavior of Ti suspensions, facilitating a suitable rheology for the shaping of concentrated suspensions through pressure slip casting. Besides, it is founded that the fluxing additives TIRON and CHRYSO defend the Ti surface to suspensions medium, to impede the reaction with oxygen and to reduce final amount of oxygen, leading to materials with similar values of hardness than that of commercial with low closed porosity (3%).
- The addition of Al_2O_3 particles improves the rheology of Ti suspensions, leading to better conditions for the shaping. Polyacrilic dispersants (PAA, DARVAN C and DIAPEX A40) permit the introduction of high amount of Al_2O_3 (up to 5 wt.%), extending the limits of processing

routes in term of solids contents determined for elemental Ti suspensions. The use of PAA dispersant exploits the bimodality of the population of particles in the case of suspensions of Ti +1 wt.% Al_2O_3 .

- Ti materials obtained by PSC achieve high values of density up to 97 wt.% that permit to prepare homogeneous microstructures. The stabilizing additive CHRYSO allows obtaining Ti materials by PSC with hardness values comparable to CP Ti grade 4 (249 ± 24 , HV30).

Capítulo 8

Líneas futuras

8.1 LINEAS FUTURAS	207
--------------------------	-----

8.1 LINEAS FUTURAS

Considerando las conclusiones obtenidas en esta tesis, se proponen las siguientes líneas de investigación como posible trabajo futuro:

- Optimización del proceso de sinterización de los componentes de Ti y Ti con partículas cerámicas.
- Caracterización mecánica de los materiales de Ti y Ti con partículas cerámicas obtenidos por SD-CPS y “Slip Casting” (SLCSP y SLCP).
- Estudio de los componentes de Ti y Ti con partículas cerámicas mediante ensayos a desgaste y corrosión.
- Obtención de materiales de Ti y Ti con partículas cerámicas densos. Los componentes de Ti sinterizados que se han obtenido con densidades en torno al 98% de la teórica pueden ser sometidos a un proceso secundario de deformación en caliente, como por ejemplo la compactación isostática en caliente (HIP) con el fin de aumentar la densidad final de los materiales.
- Introducción en el sistema base Ti partículas cerámicas de diferente naturaleza a las ya estudiadas, y con diferente grado de interacción con el Ti, como TiC o SiC, con el objetivo de frenar el crecimiento del tamaño de grano durante la sinterización y modificar las propiedades del material base.
- Obtención de materiales multicapas y obtención de recubrimientos de Al_2O_3 , ZrO_2 e Y_2O_3 sobre sustratos de Ti para mejorar la resistencia a desgaste. Para el primer propósito, será necesario consolidar las suspensiones Ti con partículas cerámicas mediante la técnica de colaje en cinta, en la cual, la suspensión vertida sobre un sustrato no poroso se compacta por simple evaporación del disolvente. Para el segundo punto, es necesario utilizar técnicas como la deposición electroforética (EPD) o sol-gel. Mediante la inmersión de sustratos de Ti sobre suspensiones acuosas, concentradas y estables de los óxidos cerámicos (Al_2O_3 , ZrO_2 e Y_2O_3) se podrán crear recubrimiento efectivos que permitan mejorar las propiedades frente al desgaste.
- Consolidación de suspensiones de Ti y Ti con partículas cerámicas mediante otras técnicas que se usan comúnmente para procesar cerámicas como la gelificación o el “robocasting”, las cuales permiten crear piezas con geometrías complejas y forma casi definitiva, reduciendo las etapas de mecanizado. Por tanto, mediante estas técnicas se obtendrán espumas y andamiajes de Ti los cuales irán destinados a aplicaciones biomédicas.

- Extender el procesamiento coloidal y pulvimetalurgico a las aleaciones de Ti, por ejemplo la aleación Ti-6Al-4V, la cual presenta una alta demanda en la industria biomédica y aeronáutica.

Lista de Figuras

Fig 1.1. Densidad del titanio frente a otros metales	8
Fig 1.2. Resistencia específica del titanio y sus aleaciones frente a la de otros materiales	9
Fig 1.3. (a) Estructura cristalina del titanio α (HCP) y (b) estructura cristalina del titanio β (BCC)	11
Fig 1.4. Posición del diámetro atómico del Ti con respecto a otros elementos de la tabla periódica [13].....	12
Fig 1.5. Esquema de los diagramas de fase en función del elemento de aleación	13
Fig 1.6. Tabla periódica con las especificaciones de cada elemento según la fase que estabiliza	15
Fig 1.7. Esquema de la clasificación de las aleaciones de Ti.....	15
Fig 1.8. Características de los distintos tipos de aleación de Ti	16
Fig 1.9. Ejemplo de microestructuras de aleaciones de Ti. (a) Ti puro comercial, tratado a 675°C durante 1h, enfriado en aire, (b) aleación cuasi- α (Ti-5.5Al-4Zr-4Sn-1Nb-0.6C-0.5Mo-0.35Si) – Tratada a 1030°C-2h enfriada en aire, y tratada a 700°C-2h enfriada en aire, (c) aleación $\alpha+\beta$ (Ti-6Al-4V) – Tratada en región β a 1020°C- 20 min – enfriada en horno, y (d) aleación β (Ti-10V-2Fe-3Al) – Tratada en región $\alpha+\beta$ a 700°C-8h templada en agua, Tratada a 600°C-4h enfriada en agua.....	17
Fig 1.10. Esquema de los diferentes procesos de la manufactura aditiva	26
Fig 1.11. Descripción el proceso SLM	27
Fig 1.12. Esquema del proceso de fabricación del robocasting	28
Fig 1.13. Materiales obtenidos por robocasting.....	29
Fig 1.14. Esquema de la doble capa eléctrica.....	37
Fig 1.15. Estado de la suspensión en relación con la energía potencial.....	39
Fig 1.16. (a) Variación del potencial zeta en función del pH y (b) Variación del potencial superficial con el pH	39
Fig 1.17. Mecanismos de estabilización de las suspensiones	41
Fig 1.18. Esquema de un atomizador Spray Dry	44
Fig 3.1. Esquema general del proceso experimental	67
Fig 3.2. Micrografías de microscopia electrónica de barrido (SEM) y distribución de tamaños de partícula de los polvos de partida: (a) Ti 45 μm y (b) Ti 10 μm	68
Fig 3.3. (a) Estructura cristalinas de la circona pura y (b) mecanismo de estabilización de la t-ZrO2 dopado con partículas de Y ₂ O ₃ [2].....	69
Fig 3.4. Micrografías de microscopia electrónica de barrido (SEM) de los polvos cerámicos utilizados (a) Al ₂ O ₃ , (b) ZrO2 m, (c) ZrO2 t, y (d) Y ₂ O ₃	70

Fig 3.5. Unidades de dispersión para medir el tamaño de partícula de los polvos de partida y de los aglomerados obtenidos por Spray-Dry: (a) en húmedo (b) en seco	72
Fig 3.6. Esquema de la distribución de cargas de una partícula en suspensión	75
Fig 3.7. (a) Equipo de medida del potencial zeta por la técnica de microelectroforésis (b) celda electroforética.....	76
Fig 3.8. Protocolo experimental seguido para las medidas de potencial zeta para los dos estudios realizados.....	79
Fig 3.9. (a) Viscosímetro rotacional rheovisco RV20 y (b) Reómetro AR-G2	82
Fig 3.10. Protocolo para la preparación de suspensiones concentradas de Ti	83
Fig 3.11. Protocolo para la preparación de suspensiones concentradas de Ti y óxidos cerámicos	84
Fig 3.12. (a) Spray-Dryer Labplant Sd-05 y (b) condiciones para obtener gránulos esféricos	85
Fig 3.13. Esquema general del proceso de atomización de las suspensiones de Ti y Ti con partículas cerámicas	86
Fig 3.14. (a) Esquema del procesamiento de los polvos obtenidos mediante Spray-Dry. Ruta pulvimetalúrgica convencional, prensado y sinterizado (CPS	87
Fig 3.15. Ciclo de sinterización seguido para sinterizar todos los compactos en verde provenientes de los polvos obtenidos en el proceso de “Spray-Dry” como las obtenidas por el proceso de “Slip Casting” con y sin presión.....	88
Fig 3.16. Esquema del proceso SPS	89
Fig 3.17. (a) equipo de spark plasma sintering utilizado (Dr. Sinter SPS-1050-CE) y (b) Condiciones de sinterización utilizadas	90
Fig 3.18. Esquema del procesamiento de las suspensiones mediante “Spray-Dry”.....	91
Fig 3.19. (a) desfase que presenta la deformación con respecto a la tensión aplicada en función del tiempo cuando existe disipación de energía y (b) diagrama fasorial de EM	96
Fig 3.20. Módulo dinámico E^* y la fricción interna Q^{-1} de un sólido anaelástico estándar: en función de la temperatura a una frecuencia constante	98
Fig 3.21. (a)Esquema del sistema “free-free vibrating reed” y (b) decaimiento libre de las vibraciones después de retirar la fuerza de excitación. (c) FI puede ser calculada mediante el decremento logarítmico δ	99
Fig 3.22. Esquema del péndulo invertido de torsión utilizado para realizar los ensayos de espectroscopia mecánica.....	100
Fig 4.1. Potencial Zeta frente al pH para suspensiones de Ti 45 con NH_4NO_3 y KNO_3 como electrolitos y diferente contenido en sólidos	109
Fig 4.2. Espectro infrarrojo de Ti 10 comercial	110
Fig 4.3. Potencial zeta frente a pH de las suspensiones de los polvos de Ti 45 y Ti 10	111

Fig 4.4. Potencial zeta en función del contenido de agente dispersante (PAA) para las suspensiones de Ti 45 y Ti 10.....	112
Fig 4.5. (a) Curva de flujo de viscosidad vs velocidad de cizalla para diferentes porcentajes en volumen de contenido en sólidos (Ti) y (b) Valores de viscosidad medidos para una velocidad de cizalla de 100s^{-1} frente a la fracción en volumen de Ti.....	113
Fig 4.6. Evolución de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla para las suspensiones de Ti 10 con PVA y PEG como ligantes	114
Fig 4.7. (a) Distribución de tamaño de partícula para los polvos de partida de Ti 10 y Ti 45 y de los gránulos de Ti 10 con 2% PVA obtenidos en el proceso de atomización de las suspensiones por "Spray-Dry". (b) Micrografía de SEM que muestra una visión general de los gránulos de Ti 10 con 2% PVA. (c) Gránulo de Ti 10 con 2% PVA en el que se aprecia un alta densidad de empaquetamiento. (d) Micrografía de SEM de la fractura de un gránulo de Ti 10 con 2% PVA demostrando que la densidad y la distribución de partículas se mantiene en todo el volumen	115
Fig 4.8. Gránulos de Ti 10 con 2% PEG obtenidos. (a) Vista general de los gránulos y (b) morfología y distribución de los gránulos	116
Fig 4.9. Curvas de compresibilidad del polvo elemental de Ti 45 y de los gránulos de Ti 10	117
Fig 4.10. Curvas de dilatometría para el polvo elemental de Ti 45 y para los gránulos de Ti 10	118
Fig 4.11. Curvas de ATD-TG para el polvo elemental de Ti 10 y para los gránulos de Ti 10 obtenidos por Spray-Dry.....	119
Fig 4.12. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las microestructuras obtenidas de los materiales sinterizados a 1100°C y 30 minutos: (a) Ti 45. (b) Gránulos de Ti 10 ..	121
Fig 4.13. Calculo del tamaño medio de grano mediante análisis de imagen: (a) imagen original, (b) imagen binarizada. (c) identificación de los granos mediante el software de análisis para el material formado por los gránulos de Ti 10	122
Fig 4.14. Difractogramas de los materiales sinterizados (Ti 45 y gránulos de Ti 10).....	123
Fig 4.15. Relación de parámetros c/a frente al contenido en oxígeno para el Ti 45 y el material formado por los gránulos de Ti 10.....	124
Fig 4.16. Evolución de la fricción interna y el módulo elástico en función de la temperatura para los materiales de Ti 45 y Ti 10 en el rango de temperaturas ($100\text{-}350\text{ K}$) a 1 Hz de frecuencia y una amplitud de 5×10^{-5}	126
Fig 4.17. Evolución de la fricción interna y el módulo elástico en función de la temperatura para los materiales de Ti 45 y el Ti 10 en el rango de temperaturas ($300\text{-}800\text{ K}$), a 1 Hz de frecuencia y una amplitud de 5×10^{-5}	127
Fig 4.18. Evolución de la fricción interna y el módulo elástico con la temperatura registrados en el ensayo de Espectroscopía Mecánica (EM) para los materiales de Ti 45 y el Ti 10, a 1 Hz de frecuencia y una amplitud de 5×10^{-5}	128

Fig 4.19. Evolución de la fricción interna y el módulo elástico con la temperatura registrados en el ensayo de Espectroscopía Mecánica (EM) para el material Ti 10, a 1 Hz de frecuencia y una amplitud de 5×10^{-5}	130
Fig 4.20. Imágenes de microscopía óptica para Ti 10 (a) inicial (ciclo 1) y (b) sometida a 37 ciclos	131
Fig 5.1. Evolución de la viscosidad con la velocidad de cizalla de las curvas de flujo de las mezclas Ti+1-5 wt. %: (a) Al_2O_3 , (b) ZrO_2 y (c) Y_2O_3	138
Fig 5.2. Valores de viscosidad para una velocidad de cizalla de 100 s^{-1} frente a la fracción en volumen total de sólidos para las mezclas preparadas con diferentes cantidades de partículas de Al_2O_3 , ZrO_2 e Y_2O_3 con PAA como dispersante	139
Fig 5.3. Evolución de la viscosidad con la velocidad de cizalla de las curvas de flujo de las mezclas Ti+ 1 wt. % Al_2O_3 , ZrO_2 e Y_2O_3	140
Fig 5.4. (a) Imágenes de SEM de: (a) Visión general de los gránulos esféricos de Ti+1 wt. % Al_2O_3 (b) gránulo de Ti+1 wt. % Al_2O_3 aislado; detalle de gránulos de Ti con partículas dispersas de (c) Al_2O_3 , (d) m- ZrO_2 , (e) t- ZrO_2 e (f) Y_2O_3 distribuidas homogéneamente en la superficie de las partículas de Ti.....	141
Fig 5.5. (a) Gránulo esférico de Ti+5 wt. % Al_2O_3 (b) Detalle de un gránulo de Ti+5 wt. % Al_2O_3 en donde se pueden encontrar alojadas las partículas de Al_2O_3 en la superficie de las partículas de Ti cubriéndolas por completo	142
Fig 5.6. (a) Gránulos con morfología esférica de Ti 10 +1 wt. % Al_2O_3 con 2% PEG (b) Detalle de un gránulo de Ti 10+1 wt. % Al_2O_3 -2% PEG en donde se pueden encontrar alojadas las partículas de Al_2O_3 en la superficie de las partículas de Ti cubriéndolas por completo (c) Detalle de un gránulo de Ti 10+5 wt. % Al_2O_3 y 2% PEG donde se observa aglomeración de partículas de Al_2O_3 en determinadas zonas de la superficie del Ti.....	143
Fig 5.7. Curvas de compresibilidad del polvo comercial de Ti 45, de los gránulos de Ti 10 y de los gránulos de Ti+1 wt. % Al_2O_3 , m- ZrO_2 , t- ZrO_2 e Y_2O_3 , todos ellos presentan PVA como ligante	144
Fig 5.8. Curvas de compresibilidad del polvo comercial de Ti 45, de los gránulos de Ti 10 y de los gránulos de Ti+1 wt. % Al_2O_3 2% PEG y Ti+5 wt. % Al_2O_3 2% PEG	145
Fig 5.9. Curvas de ATD-TG para el polvo elemental de Ti 10, gránulos de Ti 10 y los gránulos de Ti+1 wt. % de todas las partículas cerámicas obtenidos por Spray-Dry	147
Fig 5.10. Diagramas de Ellingham para predecir la estabilidad de los óxidos Al_2O_3 , m- ZrO_2 , t- ZrO_2 e Y_2O_3	149
Fig 5.11. (a) Gráfico que muestra la porosidad cerrada y abierta de los distintos materiales sinterizados y (b) gráfico que representa la cantidad de O disuelto y el O proveniente de la adición de partículas cerámicas a las mezclas de Ti	151
Fig 5.12. Difractogramas de los materiales sinterizados (Ti 45, gránulos de Ti 10, Ti+1 wt. % Al_2O_3 , m- ZrO_2 , t- ZrO_2 e Y_2O_3).....	152
Fig 5.13. Relación de parámetros c/a frente al contenido en oxígeno para los materiales de Ti y Ti con partículas cerámicas	153

Fig 5.14. Átomos de oxígeno difunden a través de los átomos de Ti produciendo que la red cristalina se extienda en la dirección del eje c	154
Fig 5.15. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las microestructuras obtenidas de los materiales sinterizados a 1100°C y 30 minutos: (a) Ti 10+ 1wt.% Al ₂ O ₃ , (b) Ti 10+ 1wt.% m-ZrO ₂ , (c) Ti 10+ 1wt.% t-ZrO ₂ y (d) Ti 10+ 1wt.% Y ₂ O ₃	155
Fig 5.16. Imágenes de microscopía óptica para los materiales procesados por SD-CPS con partículas (a) Ti+1 wt.% Al ₂ O ₃ , (b) Ti+1 wt.% m-ZrO ₂ , (c) Ti+1 wt.% t-ZrO ₂ y (d) Ti+1 wt.% Y ₂ O ₃	156
Fig 5.17. (a) Imágenes de HR-SEM del material Ti+Al ₂ O ₃ sinterizado en los que se muestra granos de Ti de fase alfa y (b) detalle de un borde de grano triple. (c) Análisis de los bordes de grano mediante AFM	159
Fig 5.18. (a) y (b) Imágenes de HR-TEM mostrando los bordes de grano de Ti de fase alfa	160
Fig 5.19. Imagen de microscopía electrónica de barrido del material Ti+ m-ZrO ₂ sinterizado: (a) detalle de un borde de grano triple donde se encuentran alojadas partículas de m-ZrO ₂ y (b) análisis EDX de la partícula encontrada en el borde de grano	161
Fig 5.20. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del material Ti+ t-ZrO ₂ sinterizado: (a) granos de Ti de fase alfa y (b) detalle de un borde de grano donde se encuentran alojadas partículas de Y ₂ O ₃	161
Fig 5.21. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del material Ti+ Y ₂ O ₃ sinterizado: (a) partículas de Y ₂ O ₃ en bordes de granos de Ti y (b) detalle de partículas de Y ₂ O ₃	162
Fig 5.22. Evolución de la fricción interna y el módulo elástico en función de la temperatura para los materiales de Ti+Al ₂ O ₃ , Ti+m-ZrO ₂ y Ti+t-ZrO ₂ en el rango de temperaturas (300-800 K), a 1 Hz de frecuencia y una amplitud de 5x10 ⁻⁵	164
Fig 5.23. Evolución de la fricción interna y el módulo elástico con la temperatura registrados en el ensayo de espectroscopia mecánica (EM) durante el calentamiento para los materiales de Ti 45, Ti 10 y Ti con 1wt.% de los diferentes óxidos cerámicos a 1 Hz de frecuencia y una amplitud de 5x10 ⁻⁵	165
Fig 5.24. Evolución de la fricción interna y el módulo elástico con la temperatura registrados en el ensayo de espectroscopia mecánica (EM) durante el enfriamiento para los materiales de Ti 45, Ti 10 y Ti con 1wt.% de los diferentes óxidos cerámicos a 1 Hz de frecuencia y una amplitud de 5x10 ⁻⁵	166
Fig 5.25. Evolución de la fricción interna y el módulo elástico con la temperatura registrados en el ensayo de espectroscopia mecánica (EM) para el material Ti 10, a 1 Hz de frecuencia y una amplitud de 5x10 ⁻⁵	168
Fig 5.26. Imágenes de microscopía óptica para Ti+1wt.%Al ₂ O ₃ (a) inicial (ciclo 1) y (b) sometida a 37 ciclos.....	168
Fig 5.27. Densidad relativa sinterizada para los materiales de Ti45, Ti10, Ti+Al ₂ O ₃ , Ti+t-ZrO ₂ y Ti+Y ₂ O ₃ procesados por SD-CPS y SPS	169

Fig 5.28. Comparación de contenido de O y dureza vickers para los materiales de Ti, Ti+Al ₂ O ₃ , Ti+t-ZrO ₂ y Ti+Y ₂ O ₃ procesados por SD-CPS Y SPS.....	170
Fig 5.29. Imágenes de microscopia óptica de los materiales procesados mediante SPS: (a) Ti 45, (b) gránulos de Ti 10, (c) Ti+1 wt.% Al ₂ O ₃ , (d) Ti+1 wt.% t-ZrO ₂ y (e) Ti+1 wt.% Y ₂ O ₃	171
Fig 5.30. Micrografías de SEM a distintos aumentos para los materiales: (a) y (b) Ti 45 y (c) y (d) gránulos de Ti 10	172
Fig 5.31. Micrografías de SEM a distintos aumentos para los materiales: (a) y (b) Ti+1 wt.%Al ₂ O ₃ , (c), (d) y (e) Ti+1 wt.%t-ZrO ₂ y (f) análisis de EDX de la imagen (e)	173
Fig 5.32. Micrografías de SEM a distintos aumentos para los materiales: (a), (b) y (c) Ti+1 wt.%Y ₂ O ₃ , y (d) análisis de EDX de la imagen (c)	174
Fig 6.1. Evolución de la viscosidad con la velocidad de cizalla de las curvas de flujo de las mezclas Ti+1 wt.% Al ₂ O ₃ (50,5 vol.% de contenido en solidos totales) con 1 wt.% de los diferentes dispersantes: PAA, DARVAN C-N, DIAPEX A40, TIRON Y CHRYSO	183
Fig 6.2. Evolución de la viscosidad de las mezclas de Ti +1 wt.% Al ₂ O ₃ con diferentes contenidos de (a) TIRON (b) CHRYSO	184
Fig 6.3. Valores de viscosidad para una velocidad de cizalla de 100 s ⁻¹ para las mezclas preparadas con diferentes clases y tipos de estabilizadores	185
Fig 6.4. Evolución de la viscosidad con la velocidad de cizalla para las mezclas con diferentes contenidos de partículas de Al ₂ O ₃ y para los dos estabilizadores; 1 wt.% TIRON y 1 wt.% PAA	186
Fig 6.5 Valores de viscosidad para una velocidad de cizalla de 100 s ⁻¹ frente a la fracción en volumen total de sólidos para las mezclas preparadas con diferentes cantidades de partículas de Al ₂ O ₃ y ambos estabilizadores	187
Fig 6.6. Micrografía de SEM mostrando la superficie de fractura del material en verde compuesto por Ti+ 1 wt.% Al ₂ O ₃ y 1 wt.% PAA como dispersante	188
Fig 6.7. Densidad relativa en verde y densidad relativa sinterizada (Arquímedes y picnómetro) para las muestras con Ti + 1 wt.% Al ₂ O ₃ con los diferentes aditivos utilizados	189
Fig 6.8. Micrografías de SEM de las microestructuras de los materiales sinterizados con diferentes aditivos y procesamiento. (a) PLSC/PAA, (b) PSC/PAA, (c) PSC/DARVAN C, (d) PSC/DIAPEX A40, (e) PSC/TIRON, (f) PSC/CHRYSO	191
Fig 6.9. (a) Micrografía de SEM de un poro en el que se observa partículas de Al ₂ O ₃ sin disolver después de la sinterización (PSC) y (b) análisis de EDS de la partícula de Al ₂ O ₃ de la imagen (c) ..	193

Lista de Tablas

Tabla 1.1. Propiedades del titanio elemental [10,11].....	10
Tabla 3.1. Características de los polvos de Ti de partida.....	68
Tabla 3.2. Características de los polvos cerámicos de partida	70
Tabla 3.3. Composiciones de los materiales estudiados	71
Tabla 3.4. Condiciones del estudio (a)	77
Tabla 3.5. Condiciones del ensayo (b)	78
Tabla 3.6. Condiciones del ensayo (c)	78
Tabla 3.7. Aditivos para la estabilización de suspensiones concentradas de Ti+1% Al ₂ O ₃	81
Tabla 4.1. Máxima contracción y temperatura de comienzo de contracción para el polvo elemental de Ti 10 y para los gránulos de Ti 10 obtenidos por “Spray-Dry”	119
Tabla 4.2. Características de los materiales sinterizados (Ti 45 y gránulos de Ti 10)	120
Tabla 4.3. Comparación del tamaño de grano de ambos materiales, calculados mediante análisis de imagen.....	122
Tabla 4.4. Parámetros de red para el Ti elemental (datos teóricos) y para los materiales sinterizados Ti 45 y gránulos de Ti 10	124
Tabla 4.5. Valores de contenido en oxígeno, dureza y tamaño de grano para el Ti 45 y para el material compuesto por Gránulos de Ti 10.....	125
Tabla 4.6. Energía de activación (H _{act}) y tiempo de relajación límite para los picos de relajación encontrados para el Ti 45 y los gránulos de Ti 10.....	128
Tabla 4.7. Medidas de contenido en O y dureza para el Ti 10 sometido varios ciclos de calentamiento-enfriamiento	130
Tabla 5.1. Densidad relativa en verde (% respecto de la teórica) de todos los materiales prensados a 600 MPa	146
Tabla 5.2. Temperaturas del máximo del pico de transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$	148
Tabla 5.3. Características de los materiales sinterizados	150
Tabla 5.4. Parámetros de red para el Ti con las diferentes partículas cerámicas junto al Ti (datos teóricos), Ti 45 experimental y los gránulos de Ti 10	153
Tabla 5.5. Valores del tamaño de grano (TG) de los componentes de Ti.....	156
Tabla 5.6. Calculo del R _c según la ecuación de Zener	157
Tabla 5.7. Valores de tamaño de grano, contenido en oxígeno y dureza para los materiales sinterizados de Ti+ 1 wt.% Al ₂ O ₃ , m-ZrO ₂ , t- ZrO ₂ e Y ₂ O ₃	163

Tabla 5.8. Energía de activación (H_{act}) y tiempo de relajación límite para los picos de relajación encontrados para el Ti+1wt.% Al_2O_3 y Ti+1wt.% t-ZrO ₂	166
Tabla 5.9. Medidas de contenido en O y dureza para el Ti 10 sometido varios ciclos de calentamiento-enfriamiento.....	167
Tabla 5.10. Características de los materiales sinterizados por SPS	169
Tabla 6.1. Valores de porosidad, contenido en oxígeno y dureza de los materiales sinterizados de Ti + 1 wt. % Al_2O_3	190

Anexo I

PUBLICACIONES EN REVISTAS	219
PUBLICACIONES EN LIBROS DE CONGRESOS	221
CONTIBUCIONES A CONGRESOS.....	222

PUBLICACIONES EN REVISTAS

Autores: R. G. Neves, J. A. Escribano, B. Ferrari, E. Gordo and A.J. Sanchez-Herencia.

Título: Improvement of Ti Processing through Colloidal Techniques

Revista: Key Engineering Materials

Volumen: 520

Año: 2012

Páginas: 335-340

DOI: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.520.335

Abstract

The colloid-chemistry control of metallic powders in aqueous slurries is proposed as a way to prepare Ti powders with small particle size for a better pressing behavior through the spray dry process. The chemical-physic behavior of titanium powders with two different particle size distributions dispersed in water has been studied by measuring the zeta potential as a function of pH, and dispersant concentration. The employment of poly-acrylic dispersants allowed the fabrication of stable slurries with solid contents up to 50 vol% that have been sprayed under different conditions to form agglomerates ranging between 50 and 200 μm . Conditions were selected to achieve spherical agglomerates formed by a broad distribution of particle sizes that shown excellent flowability. Agglomerates were pressed in a uniaxial die to measure the compressibility, showing an improvement in pressing behavior with respect to powders with bigger particle size. The sintering behavior is also improved, as values of 96 % of the theoretical density were obtained for compacts sintered in vacuum at 1100 °C for 30 minutes.

Autores: R. G. Neves, B. Ferrari, A.J. Sanchez-Herencia, E. Gordo.

Título: Colloidal approach for the design of Ti powders sinterable at low temperature

Revista: Materials Letters

Volumen: 107

Año: 2013

Páginas: 75-78

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2013.05.015>

Abstract

The colloid-chemistry control of metallic powders in aqueous slurries is proposed as away to produce spherical granules of fine titanium particles able to be processed by powder metallurgy (PM) techniques. Significant improvement of sintering behavior is achieved, leading to high dense parts at reduced sintering temperature and time. Consequently the control of grain growth during sintering was achieved, as well as the oxygen content. This approach can be extended to other strategies for Ti design, such as the homogeneous dispersion of second phases for further control of grain size and modification of properties.

Autores: R. G. Neves, B. Ferrari, A.J. Sanchez-Herencia and E. Gordo

Título: Improvement of sintering behaviour of titanium by colloidal techniques

Revista: Powder Metallurgy

Volumen: 56 (4)

Año: 2013

Páginas: 258-262

DOI: <http://dx.doi.org/10.1179/0032589913Z.000000000117>

Abstract

The conventional sintering of titanium requires high temperatures to obtain high densities and low porosity, giving rise to microstructures with high grain size, and high interstitial contents, both of which adversely affect the mechanical properties obtained. A novel approach is reported which uses fine (10 mm) spherical Ti powder to improve the sintering behaviour, together with a small percentage of alumina particles (0.5 mm) to restrict grain growth. Colloidal techniques were used to form spherical agglomerates, 50–300 μm in size, of Ti powder with alumina particles dispersed homogeneously on the Ti surface. These agglomerates present good compressibility and make it possible to sinter effectively at low temperatures, increasing the relative density and decreasing grain size.

Autores: R. G. Neves, B. Ferrari, A.J. Sanchez-Herencia, C. Pagnoux, E. Gordo

Título: Role of stabilisers in the design of Ti aqueous suspensions for pressure slip casting

Revista: Powder Technology

Volumen: 263

Año: 2014

Páginas: 81-88

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.04.093>

Abstract

Colloidal processing has long been used in ceramics to achieve green bodies with high densities, complex shapes and homogeneous microstructures, but they are rarely used to shape metal powders because of their high density and high surface reactivity. However, the possibility of processing fine particles makes these techniques interesting for metals, such as titanium, with a low density and high melting point. This work presents encouraging results in the design of aqueous suspensions of Ti particles to be shaped into bulk pieces by pressure slip casting (PSC), which opens new paths for the processing of fine and complex microstructures. Ti powders, measuring 10 μm in size, and mixtures of Ti and Al₂O₃ powders (added up to 5 wt.%) were dispersed in water by the addition of different stabilisers. The influence of the stabilisers in the slurry behaviour (in terms

of nature, stereochemistry and active functional groups) was determined, as well as the incorporation of ceramic particles. A polyacrylic based dispersant was selected as the best stabiliser to incorporate a second component (Al_2O_3) into the Ti suspension, whereas shear-thinning additives, such as TIRON, are preferred for PSC shaping. Suspensions with 1wt.% Al_2O_3 were selected for processing composites by PSC and sintering. Sintered materials were characterised by measuring the density, oxygen content, hardness and microstructure analysis by SEM. Ti bulk pieces with 97% density and fine and homogeneous microstructure, of which the relationship between the oxygen content and hardness agrees with that measured for CPTi grade 4 (249 ± 24 HV30), can be processed by PSC.

PUBLICACIONES EN LIBROS DE CONGRESOS

Autores: R.G. Neves, J. A. Escribano, B. Ferrari, A. J. Sanchez-Herencia, E. Gordo

Título: Improvement of Ti Processing through Colloidal Techniques

Tipo de participación: Presentación oral

Congreso: Powder Processing, consolidation and metallurgy of titanium (PM Titanium 2011)

Lugar de celebración: Brisbane, Australia

Fecha: 4-7 Diciembre, 2011

PUBLICACION: Key engineering materials, Vol. 520 Trans Tech Publications Ltd. 416-4

ISBN: 9771013982607

Autores: R. G. Neves, B. Ferrari, A.J. Sanchez-Herencia, and E. Gordo.

Título: Mejora del procesamiento de polvos de titanio mediante técnicas coloidales

Tipo de participación: Presentación oral

Congreso: IV Congreso nacional de pulvimetalurgia 2012

Lugar de celebración: Sevilla, España

Fecha: 20-22 Junio, 2012

PUBLICACION: Libro de actas del congreso, Sección 1, pp 1-7.

ISBN: 10 84-695-3724-5

Autores: R. G. Neves, B. Ferrari, A.J. Sanchez-Herencia and E. Gordo.

Título: Improvement of sintering behaviour of titanium by colloidal techniques

Tipo de participación: Presentación oral

Congreso: Euro PM2012 – (Lightweight and Porous Materials)

Lugar de celebración: Basel, Suiza

Fecha: 16-19 Septiembre

PUBLICACION: Proceedings of Euro PM Congress 2012

ISBN: 978-1-1899072-31-1

Autores: R. G. Neves, B. Ferrari, A.J. Sanchez-Herencia, Cécile Pagnoux and E. Gordo.

Título: Design of titanium-alumina aqueous suspensions for processing by pressure slip casting.

Tipo de participación: Presentación oral

Congreso: Euro PM2013 – (Lightweight and Porous Materials)

Lugar de celebración: Goteborg, Suecia

Fecha: 15-18 Septiembre

PUBLICACION: Proceedings of Euro PM Congress 2013

ISBN: 978-1-899072-40-8

Autores: R. G. Neves, B. Ferrari, A.J. Sanchez-Herencia and E. Gordo.

Título: Design of Ti microstructure by addition of ceramic particles by Colloidal Techniques

Tipo de participación: Presentación oral

Congreso: Euro PM2014 – (Lightweight Materials)

Lugar de celebración: Salzburgo, Austria

Fecha: 21-24 Septiembre

PUBLICACION: Proceedings of Euro PM Congress 2014

CONTIBUCIONES A CONGRESOS

Autores: .G. Neves, J. A. Escribano, B. Ferrari, A. J. Sanchez-Herencia, E. Gordo

Título: Improvement of Ti Processing through Colloidal Techniques

Tipo de participación: Presentación Oral

Congreso: Powder Processing, consolidation and metallurgy of titanium (PM Titanium 2011)

Lugar de celebración: Brisbane, Australia

Fecha: 4-7 Diciembre, 2011

Autores: : R. G. Neves, B. Ferrari, A.J. Sanchez-Herencia, and E. Gordo.
Título: Mejora del procesamiento de polvos de titanio mediante técnicas coloidales
Tipo de participación: Presentación Oral
Congreso: : IV Congreso nacional de pulvimetalurgia 2012
Lugar de celebración: Sevilla, España
Fecha: 20-22 Junio, 2012

Autores: A. J. Sanchez-Herencia, E. Gordo, R.G. Neves, J. A. Escribano, B. Ferrari
Título: Dispersion of ceramics particles into metallic matrix by colloidal control of powders in water
Tipo de participación: Poster
Congreso: 4th International congress on ceramics
Lugar de celebración: Chicago, USA
Fecha: 15-19, Julio, 2012

Autores: R. G. Neves, B. Ferrari, A.J. Sanchez-Herencia and E. Gordo.
Título: Improvement of sintering behaviour of titanium by colloidal techniques
Tipo de participación: Presentación oral
Congreso: Euro PM2012 – (Lightweight and Porous Materials)
Lugar de celebración: Basel, Suiza
Fecha: 16-19 Septiembre, 2012

Autores: R.G. Neves, B. Ferrari, A. J. Sanchez-Herencia, E. Gordo
Título: New strategies for the processing of titanium alloys by powder metallurgy
Tipo de participación: Presentación oral
Congreso: XI Encontro da SBPMate
Lugar de celebración: Florianopolis (Brazil)
Fecha: 23-27, Septiembre, 2012

Autores: R.G. Neves, B. Ferrari, A. J. Sanchez-Herencia, E. Gordo
Título: New strategies for the processing of titanium alloys by powder metallurgy
Tipo de participación: Presentación oral
Congreso: The 5th Latin american conference on metastable and nanostructure materials (NANOMAT 2011)
Lugar de celebración: Sao Carlos, Brazil
Fecha: 30-2, Septiembre-Octubre, 2012

Autores: R.G. Neves, B. Ferrari, A. J. Sanchez-Herencia, E. Gordo
Título: Design of titanium-alumina aqueous suspensions for processing by pressure slip casting
Tipo de participación: Presentación oral
Congreso: EUROMAT 2013
Lugar de celebración: Sevilla, España
Fecha: 8-13, Septiembre, 2013

Autores: R. G. Neves, B. Ferrari, A.J. Sanchez-Herencia, Cécile Pagnoux and E. Gordo.
Título: Design of titanium-alumina aqueous suspensions for processing by pressure slip casting.
Tipo de participación: Presentación oral
Congreso: Euro PM2013 – (Lightweight and Porous Materials)
Lugar de celebración: Goteborg, Suecia
Fecha: 15-18 Septiembre, 2013

Autores: E. Gordo, R.G. Neves, P. Alavaredo, J.A. Escribano, B. Ferrari, A.J. Sanchez-Herencia
Título: Design of complex granules for the dispersion of ceramic nanoparticles into a metallic matrix, based on the manipulation of the colloidal chemistry of the surfaces in aqueous suspensions
Tipo de participación: Poster
Congreso: 4th International Colloids Conference Surface Design & Engineering
Lugar de celebración: Madrid, España
Fecha: 15-18, Junio, 2014

Autores: R. G. Neves, B. Ferrari, A.J. Sanchez-Herencia and E. Gordo.

Título: Design of Ti microstructure by addition of ceramic particles by Colloidal Techniques

Tipo de participación: Presentación oral

Congreso: Euro PM2014 – (Lightweight Materials)

Lugar de celebración: Salzburgo, Austria

Fecha: 21-24 Septiembre, 2014



Design of complex granules for the dispersion of ceramic nanoparticles into a metallic matrix, based on the manipulation of the colloidal chemistry of the surfaces in aqueous suspensions



colloidal processing

E. Gordo¹, R.G. Neves¹, P. Alvaredo¹,
J.A. Escribano², A.J. Sanchez-Herencia² and B. Ferrari²
¹Dept. Materials Science and Engineering, University Carlos III, Madrid
²Institute for Ceramic and Glass, CSIC, Madrid
bferrari@icv.csic.es; <http://personal.icv.csic.es/colloidal>



Objectives:

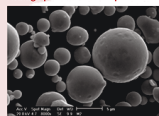
The aim of this work is to control of the dispersion of ceramic phase into metal matrices as an effective way to control and tailor the properties of metal-ceramic composites. The objectives were:

- To prepare suitable concentrated suspensions (>50 vol.% in solid content) of a stable and homogeneous dispersion of both powders
- To optimize the surface modification and the suspension conditions providing to the suspension with enough fluidity for the production of tailored composites shaped as granules by spray-drying, in which ceramic nanoparticles are encapsulated by metal particles.

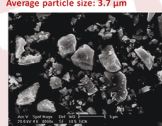
Reinforcing Metals with Ceramics

Raw Materials for Hard Metals Shaping

High speed steel matrix
(6.2 %W, 4.8%Mo, 4.1%Cr; 1.8%W;
0.85%Co; Fe Bal.)
Average particle size: 6.0 μm

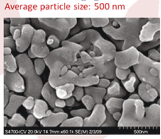


Ti(C,N) reinforcement
Average particle size: 3.7 μm

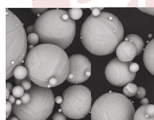


Raw Materials for Tailoring Ti nanostructures

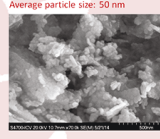
Sub-micronic Al_2O_3
Average particle size: 500 nm



Micronic Ti powder
Average particle size: 10 μm

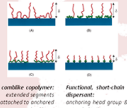


Nanometric Y_2O_3
Average particle size: 50 nm

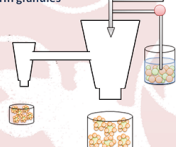


Colloidal Chemistry + Spray Dry: Improving uniformity and homogeneity of the mixtures of powders

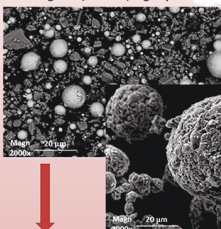
Stabilizing particles in water by adsorbing polymers on their surface



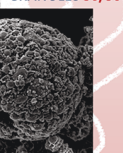
Spraying suspensions of the mixtures to form granules



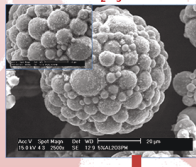
Conventional Blending of 50/50 TiCN/High Speed Steel



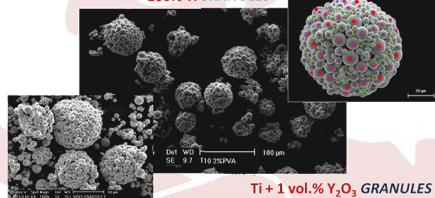
Spray Drying GRANULES 50/50



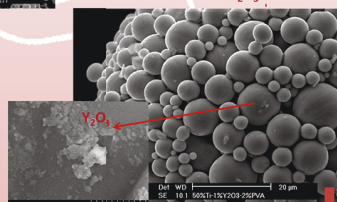
Ti + 5 vol.% Al_2O_3 GRANULES



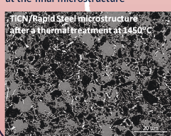
100% Ti GRANULES



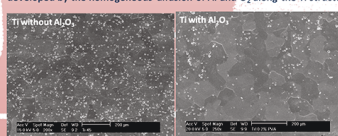
Ti + 1 vol.% Y_2O_3 GRANULES



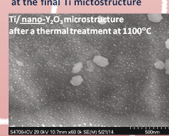
Intimate mixture of the metal & ceramic phases at the final microstructure



Denser Ti microstructures with smaller grain size developed by the homogeneous diffusion of Al and O_2 along the Ti structure



Homogeneous distribution of nano- Y_2O_3 at the final Ti microstructure



Conclusions:

- The modification of the particles surface prevents agglomeration and provides enough fluidity to the suspensions to process them by spray drying
- Granules provides an extraordinary homogeneity of the mixture of the metal and ceramic powders
- Granules can be shaped and consolidated after a thermal treatment into bulk materials with improved microstructures

The authors acknowledge the support of the projects MAT2009-54449-CO-01, MAT2012-38550-CO-02 and MAT2010-2010-12. J. A. Escribano and R.G. Neves acknowledge BBK through the grant FP2-2010.

227

